

Hochdruck-Hochtemperaturverhalten von Zirkonium- und Hafnium-Oxonitriden

Vom Fachbereich Material- und Geowissenschaften
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktor-Ingenieurs (Dr. - Ing.)

genehmigte
Dissertation

angefertigt von

Dipl. - Ing. Thomas Locherer

aus Laupheim

Berichterstatter:	Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. H. Fueß
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. R. Riedel
Tag der Einreichung:	18.04.2008
Tag der mündlichen Prüfung:	18.08.2008

Darmstadt 2009

D17

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt im Fachgebiet Strukturforschung.

Herrn Prof. Fueß möchte ich für seine stetige Unterstützung und die wertvollen Diskussionen, die den Fortgang der Arbeit ständig begleiteten und förderten, sehr herzlich danken.

Herrn Prof. Riedel danke ich recht herzlich für die zusätzliche vielseitige Förderung wie z. B. der Partizipation an Tagungen, die mir viele Möglichkeiten erst eröffneten.

Herrn Prof. Martin Lerch von der TU Berlin danke ich herzlich für die wertvollen Diskussionen bezüglich der Synthese der Oxonitride.

Dr. Dan Frost und **Dr. Leonid Dubrovinsky** vom Bayerischen Geoinstitut sowie Herrn **Dr. Marcus Schwarz** von der TU Bergakademie Freiberg danke ich herzlich für die Anleitung und Hilfestellungen bezüglich der Hochdrucksynthesen und *in-situ* Kompressionsmessungen.

Kristin Schönau und **Helmut Ehrenberg** danke ich für die vielseitige Hilfestellung bei der Anwendung der Rietveldmethode und **Herrn Dr. Mieke** für die Geduld und Zeit, die er in TEM-Aufnahmen meiner Proben investiert hat.

Frank Haß und **Emanuel Vollmar** sei an dieser Stelle für die Hilfe bei der Lösung chemischer Probleme gedankt.

Bezüglich der diversen verwendeten analytischen Methoden möchte ich **Stefan Lauterbach** und **Thomas Utschig** (EELS), **Ralf Hauser** und **Emanuel Ionescu** (Raman-Spektroskopie), **Claudia Fasel** (Heißgasextraktion), **Brunhilde Thybusch** (ESMA) und **Jörg Zimmermann** (UV/Vis/NIR-Spektroskopie) für ihre Hilfe bei der Durchführung der Untersuchungen danken. Zusammen mit Jörg Zimmermann konnte ein Probenhalter konstruiert werden, der eine Untersuchung der synthetisierten Hochdruckproben erst ermöglichte.

Dmytro Dzivenko überliess mir freundlicherweise als Leihgabe seine Prekursoren für die Hochdruck-Nitride von Zr und Hf. Im Vergleich konnten dadurch die

Bestimmung der elektronsichen Eigenschaften der Oxonitride abgerundet werden.

Mein Dank gilt auch den Mitgliedern der Werkstatt. Ohne sie hätte so manche Idee nicht umgesetzt werden können.

Christina Roth und **Nadine Köhler** danke ich für geduldige und trotzdem sehr zügige Rezension meiner Arbeit.

Zu guter Letzt gilt mein spezieller Dank natürlich auch **Toni Groß**. Als Projektkollege war er immer zu jeglichen Hilfestellungen bereit und ist vermutlich die einzige Person, die nachvollziehen kann, was Hochdruck auch bedeutet.

Allen anderen Kollegen danke ich für das angenehme Arbeitsklima, das sie mir beschert haben. Auch dadurch haben sie zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	IX
1 Einleitung und Motivation	1
2 Grundlagen	3
2.1 Vergleichende Chemie	3
2.1.1 Nitridchemie	3
2.1.2 Chemie der Oxonitride	5
2.2 Zirkoniumoxonitride	6
2.2.1 Die γ -Phase Zr_2ON_2	7
2.2.2 Die β -Typ Phasen	9
2.2.3 Sonstige Zr-O-N-Verbindungen	12
2.3 Hafniumoxonitride	14
3 Hochdruck und Hochtemperatur	15
3.1 Materie bei hohen Drücken	15
3.1.1 Thermodynamische Betrachtung	15
3.1.2 Kinetische Stabilität	18
3.1.3 Strukturelles Verhalten	18
3.1.4 Kompressibilität und Kompressionsmodul	20
3.1.5 Isotherme Zustandsgleichungen	21
3.1.6 Druckabhängige Änderung des Bindungsabstandes	25
3.2 Materie bei hohen Temperaturen	26
3.2.1 Thermische Expansion	26
3.2.2 Thermische Zustandsgleichungen	27
3.3 Experimentelle Apparaturen für HP-HT-Experimente	29
3.3.1 Überblick: Statische Hochdruckmethoden	30

3.3.2	Die Diamantstempelzelle (DAC)	30
3.3.3	Der Typ-6/8 Multianvilapparat	33
3.3.4	Dynamische Hochdruckmethoden	36
4	Präparativer Teil	37
4.1	Apparatur zur Darstellung der Prekursorverbindungen	37
4.2	Synthese der Prekursorverbindungen	39
4.2.1	Festphasenreaktion	39
4.2.2	Ammonolyse von Metalloxidverbindungen	41
4.2.3	Synthese der β' -Oxonitride	46
4.2.4	Synthese der γ -Oxonitride	48
5	HP-HT-Verhalten der Zr-Oxonitride	51
5.1	DAC-Experimente mit $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	51
5.1.1	Anisotrope Kompression von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	58
5.2	Hochtemperaturverhalten von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	61
5.3	Thermodynamische Betrachtung von ZrO_2 und $\text{ZrN}_{(x)}$	65
5.3.1	Hochdruck-Hochtemperaturverhalten von ZrO_2	65
5.3.2	ZrN und Zr_3N_4	68
5.4	Kombinierte HP-HT-Experimente in der MAP	70
5.5	Vergleichende Betrachtung von Zr-N , Zr-O und Zr-O-N	80
5.6	Untersuchungen zur Sauerstofflöslichkeit in ZrN	84
5.7	Zusammenfassung des HP-HT-Verhaltens von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	85
5.8	Mechanische Eigenschaften von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	87
5.9	HP-HT-Verhalten von Zr_2ON_2	90
5.10	Elektronische Eigenschaften im System $\text{ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$	92
6	HP-HT-Verhalten der Hf-Oxonitride	95
6.1	Kompressibilität von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	95
6.2	Thermische Expansion von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	98
6.3	Das HP-HT-Verhalten von HfO_2 und HfN_x	101
6.3.1	Das p-T-Diagramm von HfO_2	102
6.3.2	HfN und Hf_3N_4	103
6.3.3	Vergleichende Betrachtung von Hf-N , Hf-O	104
6.4	MAP-Experimente	106
6.5	Zusammenfassung des HP-HT-Verhaltens von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	112

6.6	Mechanische Eigenschaften von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	113
6.7	Elektronische Eigenschaften im System $\text{HfO}_2\text{--Hf}_3\text{N}_4$	115
7	Zusammenfassung und Ausblick	117
8	Anhang A: Strukturen	121
9	Anhang B: Zusätzliche Abbildungen	127
	Literaturverzeichnis	131

Abbildungsverzeichnis

2.1	ZrO ₂ -Zr ₃ N ₄ Phasendiagramm nach Lerch	7
2.2	Struktur von Zr ₂ ON ₂	8
2.3	Bevan-Cluster und Zr ₇ O ₁₄ -Einheit	9
2.4	Struktur Zr ₇ O ₈ N ₄ und Zr ₇ O ₁₁ N ₂	11
3.1	Einstellung von G	16
3.2	p-T-Diagramme	17
3.3	Prinzipieller Aufbau einer DAC	31
3.4	Schematische Darstellung des Walker-Moduls	34
3.5	Aufbau einer oktaedrischen Druckzelle	35
4.1	Aufbau der Ammonolyseapparatur	38
4.2	Ternäres Zustandsdiagramm des Systems Zr-O-N	40
4.3	Produkte der Zirkonylchlorid-Ammonolyse, Diffraktogramm	42
4.4	Produkte der Zirkonylnitrat-Ammonolyse, Diffraktogramm	43
4.5	Elementeverteilung ammonolyasierter Metalloxidverbindungen	44
4.6	Produkt der Zirkonethoxidammonolyse, Diffraktogramm	45
4.7	Diffraktogramm Zr ₇ O ₁₁ N ₂	47
4.8	Diffraktogramm Hf ₇ O ₁₁ N ₂	47
4.9	TEM-Beugungsbilder der β' -Oxonitride	48
4.10	γ - Zr ₂ ON ₂ , Diffraktogramm	49
5.1	Raman-Spektrum von Zr ₇ O ₁₁ N ₂	52
5.2	<i>In-situ</i> Röntgenpulverdiffraktogramme von Zr ₇ O ₁₁ N ₂	53
5.3	Beispiel: Rietveldverfeinerung von Zr ₇ O ₁₁ N ₂ bei 4,8 GPa	54
5.4	p - V _{EZ} -Diagramm von Zr ₇ O ₁₁ N ₂	55
5.5	Zusatzreflexe von Zr ₇ O ₁₁ N ₂ : Diffraktogramm bei 25,4 GPa	55
5.6	pV-Diagramm von Zr ₇ O ₁₁ N ₂ mit EoS	56
5.7	Anisotropie im Kompressionsverhalten von Zr ₇ O ₁₁ N ₂	59

5.8	Bereiche ohne chemische Bindung	60
5.9	T-V-Daten von reinem und Mg-dotiertem $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	62
5.10	Temperaturverlauf der Gitterparameter	64
5.11	Temperaturabhängige Änderung des Aspektverhältnisses	65
5.12	HP-HT-Phasendiagramm von ZrO_2 nach Ohtaka	67
5.13	Reaktionsphasendiagramm $\text{Zr}_3\text{N}_4 - \text{ZrN} + \text{N}_2$	69
5.14	$\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ nach Auslagerung bei 1023 K und 7 GPa	73
5.15	Zersetzung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ bei 873 K und 4 GPa	74
5.16	$\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ nach Auslagerung bei 1973 K und 7 GPa	75
5.17	Bildung von c- Zr_3N_4	76
5.18	Abwesenheit von c- Zr_3N_4 und Zr-Suboxiden bei hohen Temperaturen	77
5.19	Bildung von ZrO_2 mit Cotunnit-Struktur	79
5.20	Superposition der Zr-N und Zr-O Phasendiagramme	80
5.21	Gleichgewichtsvolumina von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ und $\text{ZrN} + \text{t-ZrO}_2$	81
5.22	Veränderung des Phasengleichgewichts durch Mg-Dotierung	82
5.23	TD-Rechnungen im Vergleich mit Experimentaldaten	83
5.24	Nachweis des Sauerstoffs in ZrN	85
5.25	Reaktionsphasendiagramm von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	86
5.26	Härte und E-Modul von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	88
5.27	Oxidation von Zr_2ON_2 zu $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$	90
5.28	Sauerstoffreiche Hochdruckphase $\text{Zr}_2\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-y}$	91
5.29	Absorption im System $\text{ZrO}_2\text{-Zr}_3\text{N}_4$	93
6.1	$p - V_{\text{EZ}}$ -Diagramm von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	96
6.2	Anisotrope Kompression in $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	97
6.3	Degradation der Datenqualität	99
6.4	Thermische Expansion von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	100
6.5	Potentiell anisotrope thermische Expansion von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	101
6.6	p-T-Phasendiagramm von HfO_2	103
6.7	Hf_3N_4 -Reaktionsphasendiagramm	104
6.8	Superposition der p-T-Diagramme von HfO_2 und Hf_3N_4	105
6.9	$\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ nach Auslagerung bei 7,5 GPa und 1070 K	107
6.10	Zersetzung zu oI- HfO_2 , c- Hf_3N_4 und Hf_2ON_2 bei 18 GPa, 1273 K	108
6.11	Diffraktogramm von m- $\text{HfO}_2 + \text{HfN}$, 6 GPa 1673 K	109
6.12	Diffraktogramm von m- $\text{HfO}_2 + \text{HfN}$, 12,5 GPa 1473 K	110

6.13	EEL-Spektroskopie an $\text{HfN}(\text{O})$	111
6.14	Reaktionsphasendiagramm von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	112
6.15	Härte und E-Modul von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	113
6.16	Optische Bandlücken im System $\text{HfO}_2\text{--Hf}_3\text{N}_4$	115
8.1	Die Tantit- (Ta_2O_5) -Struktur	121
8.2	Die Baddeleyit- (ZrO_2) -Struktur	122
8.3	Tetragonales und kubisches ZrO_2	123
8.4	Die Hochdruckphasen von ZrO_2	124
8.5	Normal- und Hochdruckmodifikation von Zr_3N_4	125
8.6	ZrN in NaCl-Struktur	126
8.7	Die Brookit-Struktur	126
9.1	TEM-Untersuchungen an Cotunnit- ZrO_2	127
9.2	Schockwellensynthese von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	128
9.3	Thermische Expansion von m- ZrO_2 und m- HfO_2	129

Tabellenverzeichnis

2.1	Vergleich der Bindungsenergien von O und N	4
2.2	Gitterparameter der bekannten Zirkoniumoxonitride	13
2.3	Gitterparameter der bekannten Hafniumoxonitride	14
3.1	Ionizitäten der Materialklassen	26
3.2	Oktaedergröße vs. Maximaldruck	36
4.1	Oxid-Nitrid-Verhältnis der Edukte	39
4.2	Produkte aus Festphasenreaktionen	41
4.3	HGE-Ergebnisse der Metalloxidprodukte	45
5.1	Vergleich bekannter Kompressionsmoduln	57
5.2	Thermische Expansion in Zr-Oxonitriden	63
5.3	Zustandsparameter für ZrO_2 und ZrN_x	70
5.4	Experimentelle Parameter der MAPs	71
5.5	Mechanische Eigenschaften von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	89
5.6	Die Bandlücke im System $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$	93
6.1	Kompressionsmoduln von Hf-Oxiden und Nitriden	98
6.2	EoS-Parameter von Hf-Oxiden und Nitriden	106
6.3	Mechanische Eigenschaften von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	114
6.4	Vergleich der E_g mit Zr-Verbindungen	116
7.1	Mechanische und elektronische Eigenschaften der β' -Oxonitride	119

Abkürzungen und Symbole

Zeichen	Einheit	Erläuterung
BE	$[\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	Bindungsenergie
BL	[pm]	Bindungslänge
RG		Raumgruppe
BC		Bevan-Cluster
ZE		Zr_7O_{14} -Einheit
KZ	[-]	Koordinationszahl
m-		monokline Symmetrie
t-		tetragonale Symmetrie
c-		kubische Symmetrie
o-		orthorhombische Symmetrie
h-		hexagonale Symmetrie
r-		rhomboedrische Symmetrie
BMxEoS		Birch-Murnaghan Zustandsgleichung x-ter Ordnung
DAC		diamond anvil cell, Diamantstempelzelle
MAP		multi anvil press, Vielstempelpresse
KL	[mm]	Kantenlänge
TEL	[mm]	truncated edge length, Kantenlänge der Kontaktfläche der Wolframkarbidstempel
H_V	[GPa]	Vickershärte
H_K	[GPa]	Knoophärte
□		Leerstelle
K, K_0	[GPa]	Kompressionsmodul
K'_0	[-]	$\frac{\delta K_0}{\delta p}$
η	[-]	Kompression
α, a_0	$[10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	Koeffizienten der thermischen Expansion
a_1	$[10^{-9} \text{ K}^{-2}]$	Koeffizient der thermischen Expansion

1 Einleitung und Motivation

Die Entdeckung von $\gamma - \text{Si}_3\text{N}_4$ durch Reaktion von Silizium mit Stickstoff in einer Diamantstempelzelle^[1] sorgte aufgrund der industriellen Bedeutung von Siliziumnitrid-Keramiken für Aufsehen. Nachdem von zwei unabhängigen Arbeitsgruppen sowohl durch Synthesen in Multi-Anvil-Systemen^[2] als auch durch Schockwellen^[3,4] größere Mengen dieses Spinell-Nitrids erzeugt wurden, war auch die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften dieses Materials möglich. Mit einem Kompressionsmodul von ca. 300 GPa und einer Vickershärte (H_V) von 3000 (~ 27 GPa) gehört kubisches Si_3N_4 zu den fünf härtesten bekannten Materialien. Diese überragende Eigenschaft inspirierte zu analogen Forschungen an verwandten Verbindungen, so dass in kurzem zeitlichen Abstand auch $\gamma - \text{Ge}_3\text{N}_4$ unter Hochdruck^[5] und $\gamma - \text{Sn}_3\text{N}_4$ bei Normaldruck synthetisiert werden konnten.

Bereits kurz nach der Entdeckung des ersten Spinell-Nitrids $\gamma - \text{Si}_3\text{N}_4$ begannen sich auch Theoretiker dieser neuen Substanzklasse zuzuwenden^[6]. Zahlreiche Vorhersagen für binäre und ternäre Phasen aus Elementen der Gruppen 14 und 4 (IVa und IVb) wurden untersucht. Zu diesen Verbindungen zählten unter anderem Ti_3N_4 und Zr_3N_4 mit Spinell-Struktur. Die elektronischen Eigenschaften dieser Materialien reichten von metallischer Leitfähigkeit bis zu Isolatoren mit einer Bandlücke von 3,45 eV ($\gamma - \text{Si}_3\text{N}_4$). Die Kompressionsmoduln wurden zwischen 204 GPa für $\gamma - \text{Sn}_3\text{N}_4$ und 378 GPa für $\gamma - \text{C}_3\text{N}_4$ angesetzt.

Nachfolgend konnten auch sauerstoffhaltige Mischphasen aus Al_2O_3 , AlN und Si_3N_4 in eine Hochdruckmodifikation mit Spinell-Struktur überführt werden^[4,7]. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft dieser Mischphasen zu $\beta - \text{Si}_3\text{N}_4$ wurden sie als β -Sialone bezeichnet, die neu dargestellten Hochdruckverbindungen entsprechend γ -Sialone. Auch diese Verbindungen zeigten ähnliche Eigenschaften wie die reinen Spinell-Nitride. Die Forschung auf dem Gebiet der künstlich hergestellten Hochdruck-Oxid-Nitride bzw. Oxonitride wurde dadurch eingeleitet.

Die Hochdrucksynthese von Zr_3N_4 bzw. Hf_3N_4 gelang erstmals 2003 durch die Reaktion der Metalle mit molekularem Stickstoff in der Diamantstempelzelle^[8]. Diese

Verbindungen kristallisierten in kubischer Symmetrie. Entgegen den Erwartungen wiesen sie aber nicht Spinell- sondern Thorium-Phosphid-Struktur auf. In dieser Struktur ist das Metallkation bereits 8-fach von Stickstoff koordiniert. Für die Hochdruckmodifikationen der Zr- und Hf-Nitride wurde auch deshalb eine geringere Kompressibilität angenommen sowie eine potentiell hohe Härte. Untersuchungen zu den reinen Nitriden sind noch im Gange. Sie werden im Fachgebiet Disperse Feststoffe von Herrn Dmytro Dzivenko durchgeführt.

Sauerstoffhaltige Hochdruckmodifikationen der Zr- und Hf-Nitride weisen möglicherweise bei höheren Temperaturen eine erhöhte Stabilität gegenüber Sauerstoff auf. Des weiteren könnten auf Basis dotierter Systeme Verbindungen mit maßgeschneiderten elektronischen Eigenschaften ermöglicht werden. Aus diesem Grund wurden - als Analogon zu den dem kubischen Si_3N_4 verwandten Spinel-Sialonen - die Systeme Zr-O-N- und Hf-O-N auf ihr Verhalten unter Druck und hoher Temperatur bzw. auf die Existenz potentieller Hochdruckphasen untersucht.

2 Grundlagen

2.1 Vergleichende Chemie

2.1.1 Nitridchemie

Für viele Elemente des Periodensystems sind Stickstoffverbindungen bekannt, dennoch ist ihre Zahl erheblich geringer als die der bekannten Oxide. Diese Tatsache findet ihre Begründung im Unterschied zwischen Stickstoff und Sauerstoff, der Auswirkungen auf die Herstellung, Struktur sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Nitride hat. Der Vergleich der Bindungsenergien verdeutlicht dies: während die Doppelbindung in molekularem Sauerstoff eine Bindungsenergie von $498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ aufweist, stellt der Wert für die Dreifachbindung in molekularem Stickstoff mit $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ die höchste Bindungsenergie aller bekannten homodinuclaren Moleküle dar^[9]. Das bedeutet auch, dass die Nitridsynthese bei höheren Temperaturen stattfinden muss als die der jeweiligen Oxide. Da Sauerstoff dennoch die reaktivere Spezies darstellt, ist es für die erfolgreiche Synthese eines Nitrids zwingend erforderlich, unter Sauerstoffausschluss zu arbeiten.

Eine wesentlich reaktivere Stickstoffquelle ist Ammoniak. Die geringere Bindungsenergie der N-H-Bindung ermöglicht eine Nitridierung bei niedrigeren Temperaturen. Für einige Verbindungen, wie z. B. das Galliumnitrid, stellt die Reaktion unter kontinuierlichem Ammoniakstrom (Ammonolyse) die einzige Synthesemöglichkeit dar, da die zur Reaktion mit molekularem Stickstoff benötigten Temperaturen die thermische Stabilität des zu bildenden Nitrids übersteigen^[10]. Strukturelle Unterschiede der Nitride im Vergleich zu den jeweiligen Oxiden ergeben sich aus den unterschiedlichen Bindungslängen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass durch die potentiell höhere Bindungsordnung des Stickstoffs in Mehrfachbindungen dieser geringere Bindungslängen aufweist, während bei Einfachbindungen die höhere Elektronegativität des Sauerstoffs kleinere Bindungslängen generiert (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: Vergleich von Bindungsenergien (BE) und Bindungslängen (BL) von Stickstoff- und Sauerstoffbindungen.

	N \equiv N	O=O	N-H	O-H
BE [kJ \cdot mol $^{-1}$]	945	498	391	366
BL [pm]	110	121	101	96

Des weiteren führt die höhere Formalladung des Nitridanions N^{3-} zum früheren Ausgleich einer gegebenen kationischen Ladung. Daraus folgt entweder eine niedrigere Koordination des Kations oder bei gleich bleibender Koordination eine Umordnung der Kation-Anion-Koordinationssphären zueinander. In beiden Fällen resultiert dies in einer vom jeweiligen Oxid verschiedenen Struktur des Nitrids.

Die verglichen mit Sauerstoff geringere Elektronegativität des Stickstoffs bewirkt außerdem eine geringere maximale Elektronegativitätsdifferenz. Folglich weisen Nitridverbindungen tendenziell einen weniger ionischen Bindungscharakter auf. Generell können Nitride, aufgrund ihrer Position im Periodensystem der Elemente, ähnliche Eigenschaften aufweisen wie Karbide oder Oxide. In den karbidähnlichen Nitriden besetzt Stickstoff Zwischengitterplätze innerhalb einer metallischen Matrix (Einlagerungsverbindungen). Diese Verbindungen werden vorwiegend durch kurzreichweitige Metall-Metall-Wechselwirkungen stabilisiert und können so eine große Varianz im Stickstoffgehalt aufweisen. Formal gesehen handelt es sich meist um nicht stöchiometrische Verbindungen. Oxidähnliche Nitride zeichnen sich durch einen hohen kovalenten Bindungsanteil aus. Hier ist der Stickstoff nicht auf Zwischengitterplätzen in einer Matrix eingelagert sondern bildet stöchiometrische Verbindungen. Als Beispiele für die jeweiligen Bindungstypen und Eigenschaften seien hier das ionische Lithium- oder Magnesiumnitrid (Li_3N , Mg_3N_2), das isolierende kovalente Bornitrid (BN) sowie die metallisch leitenden Nitride der Übergangs- bzw. Refraktärmetalle genannt.

2.1.2 Chemie der Oxonitride

Die bereits erwähnten Unterschiede zwischen Stickstoff und Sauerstoff führen in ihren gemeinsamen Verbindungen, den Oxonitriden (auch Oxidnitriden), zu chemischen und strukturellen Konsequenzen. Die in diesem Zusammenhang wichtigste ist, dass sich aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten Oxonitride nicht direkt aus den Elementen synthetisieren lassen. Generell kann der Einbau von Stickstoff auf Sauerstoffgitterplätze drei mögliche Folgen haben. Das jeweilige Kation kann durch einen Valenzwechsel die zusätzliche negative Ladung des Stickstoffs ausgleichen. In diesem Fall bleibt die Struktur des Oxids erhalten. Beispiele hierfür sind die beiden Perovskite $\text{LaTi}^{\text{III}}\text{O}_3$ und $\text{LaTi}^{\text{IV}}\text{O}_2\text{N}^{[11]}$.

Eine weitere Möglichkeit des Ladungsausgleichs besteht im zusätzlichen Einbau von Anionleerstellen (\square) in das Sauerstoffuntergitter. Gemäß

$$3\text{O}^{2-} = 2\text{N}^{3-} + 1\square$$

müssen zur Erhaltung der Ladungsneutralität drei Sauerstoffionen durch zwei Stickstoffionen und eine Leerstelle ersetzt werden. Die Koordinationszahl wird dadurch verringert. Bei einer ungeordneten Verteilung der Substituenten stabilisieren die Anionleerstellen als Platzhalter aber die ursprüngliche Struktur. Tritt dagegen eine Ordnung der Leerstellen und/oder der Nitridanionen auf, entstehen unterschiedlich stark verzerrte Variationen der ursprünglichen Struktur des Oxids. Beispiele dafür sind die verschiedenen Zirkonium- und Hafniumoxonitride, über die in einem späteren Kapitel näher berichtet werden wird.

Ohne einen Ausgleich der überschüssigen negativen Ladungen nach den bereits beschriebenen Mechanismen bleibt der Wechsel in eine neue Struktur die einzige Alternative. So kristallisiert z. B. TaON monoklin in einer dem Baddeleyit- (ZrO_2) -Typ verwandten Struktur mit zusätzlicher O- und N- Ordnung (s. Anhang), während Tantit (Ta_2O_5) einen eigenen Strukturtyp ausbildet.

Die kontrollierte sukzessive Variation des O:N-Verhältnisses ermöglicht die Feinabstimmung der Bandlücke durch die Generation zusätzlicher energetischer Zustände. Somit ist z. B. die Nutzung als maßgeschneiderte Halbleiter oder anorganische Pigmente eine mögliche Anwendung von Oxonitriden.

2.2 Zirkoniumoxonitride

Bei den Oxonitriden des Zirkoniums handelt es sich um strukturell verzerrte Abkömmlinge der kubischen Hochtemperaturmodifikation von ZrO_2 . Bedingt durch den Einbau von Stickstoff in das bei Hoch- bzw. Synthesetemperatur stabile Fluorit-Gitter, werden zur Erhaltung der Ladungsneutralität Leerstellen generiert. Bei Temperaturen über 975°C bleibt so die Struktur des kubischen Zirkoniumoxids erhalten. Bei niedrigeren Temperaturen ordnen Leerstellen (\square) und teilweise auch Stickstoff und führen zu Verzerrungen weg von dem ursprünglichen Fluorit-Gitter. Es handelt sich demnach bei den Zirkoniumoxonitriden um Angehörige zweier, im vorherigen Kapitel aufgeführten Gruppen von Oxonitriden, die an den jeweiligen Phasengrenzen einem Ordnungs-Unordnungsübergang unterliegen. Erstmalige Erwähnung fanden die Oxonitride des Zirkoniums 1962 durch Gilles^[12]. Die Herstellung gelang durch die Reaktion von ZrO_2 – ZrN -Mischungen bei hohen Temperaturen unter Ammoniak. Die entstehenden Verbindungen wurden als strukturell verwandt zu bereits bekannten Zirkoniumoxid-Seltenerdoxid-Mischkristallen beschrieben. Bereits in dieser frühen Publikation wurden die Raumgruppen und Gitterkonstanten der rhomboedrischen β -Typ-Phasen und der kubischen γ -Phase diskutiert. Auch Überlegungen zur Anordnung von Stickstoff und Sauerstoff zu den Zirkoniumatomen wurden getätigt. Ein erstes Phasendiagramm des Systems ZrO_2 – Zr_3N_4 wurde 1967 durch Collongues publiziert^[13]. Die Zersetzung der jeweiligen Phasen tritt demnach auch unter Inertatmosphäre bei den Herstellungstemperaturen ein. Detaillierte Einblicke in die Strukturen der diversen Zirkoniumoxonitride wurden durch elektronenmikroskopische Untersuchungen von van Tendeloo gewährt^[14,15]. Die genaue Strukturbestimmung der β -Typ Phasen (Lerch et al.) und der γ -Phase (Clarke et al.) erfolgte durch Neutronenbeugungsexperimente^[16,17]. Alle β - und γ -Phasen weisen eine Ordnung der durch den Einbau von N auf Sauerstoffgitterplätzen erzeugten Leerstellen entlang der $[111]$ -Richtung des kubischen ZrO_2 auf. Ein Reaktionsphasendiagramm des pseudobinären Systems ZrO_2 – Zr_3N_4 nach Lerch^[18] ist in Abb. 2.1 dargestellt.

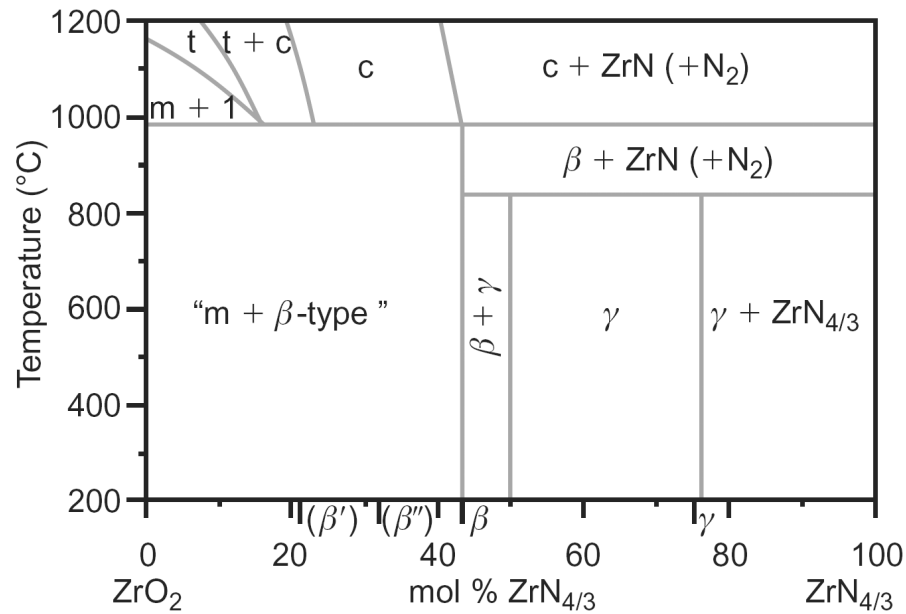


Abbildung 2.1: Reaktionsphasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$ nach Lerch. Eine detailliertere Ausführung des sauerstoffreichen Bereichs ist aufgrund der - später erläuterten - Abhängigkeit von der Reaktionführung nicht möglich. Bildquelle:^[18]

2.2.1 Die γ -Phase Zr_2ON_2

Die Elementarzelle des γ -Zirkoniumoxonitrids entspricht - idealisiert dargestellt - einer in alle Raumrichtungen verdoppelten Fluoritzelle, bei der alle Anionen entlang der $[111]$ -Richtung entfernt wurden. Durch Gitterrelaxation um die Leerstellen erfolgt die Ausbildung einer Ti_2O_3 - bzw. bixbyit- $((\text{Mn}^{+3}, \text{Fe}^{+3})_2\text{O}_3)$ -verwandten Struktur (siehe Abb. 2.2).

Eine mögliche zusätzliche Ordnung von O und N wurde bereits früh diskutiert^[13]. Deren Auswirkung auf strukturbestimmende Untersuchungen wurden durch Röntgen- bzw. Neutronenbeugung anhand von simulierten Diffraktogrammen bestimmt^[19]. Die Abwesenheit einer definierten Anionenordnung wurde durch Clarke et al. festgestellt^[17] und somit bei Raumtemperatur die Raumgruppe $I a \bar{3}$ (ungeordnet) bestätigt sowie die beiden möglichen Strukturen mit Anionenordnung (Raumgruppen $I b c a$ bzw. $I 2_1 2_1 2_1$) ausgeschlossen. Vor dem selben Hintergrund wurden näherungsfreie periodische Berechnungen (periodic first-principle calculations) durch

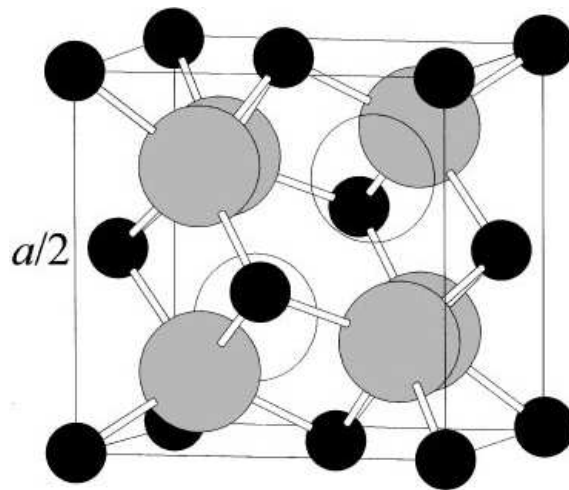


Abbildung 2.2: Illustration der Struktur von $\gamma - \text{Zr}_2\text{ON}_2$. Durch die Reduktion der Darstellung auf in jede Raumrichtung halbierte Gitterparameter wird die Verwandtschaft zur Fluoritstruktur verdeutlicht. Kleine schwarze Kugeln symbolisieren das Zirkonium, während die nicht geordneten Anionen (N und O) als große graue Kugeln dargestellt sind. Die Positionen der geordneten Leerstellen sind durch transparente Kreise repräsentiert.

Bildquelle:^[17]

Bredow et al. durchgeführt^[20]. Daraus resultiert, dass eine Anionenordnung nach I b c a instabil gegenüber einem Austausch von O- und N-Atomen ist und die statistische Verteilung in I a $\bar{3}$ thermodynamisch vorteilhafter. Die Herstellung der γ -Phase kann sowohl durch die Reaktion von ZrO_2 mit ZrN unter Ammoniak^[12], durch die Reaktion von ZrO_2 mit Zr_3N_4 ^[19] als auch durch die Ammonolyse von ZrCl_4 mit nicht vollständig trockenem NH_3 erzeugt werden^[18]. Nach Füglein et al.^[19] ist das zitronengelbe Zr_2ON_2 bei Raumtemperatur oxidations- und hydrolysebeständig. Ab 500 °C oxidiert es unter Stickstoffabgabe zu monoklinem ZrO_2 . Unter Inertatmosphäre erfolgt ab ca. 800 °C, ebenfalls unter Stickstoffabgabe, eine Umwandlung zur β -Phase $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$. Ab ca. 1000 °C verteilen sich die vorher geordneten Leerstellen statistisch und die Fluorit-Struktur wird ausgebildet. Die Gitterkonstante bei Raumtemperatur wurde stets zu $\approx 10,13 \text{ \AA}$ bestimmt^[17,19].

2.2.2 Die β -Typ Phasen

Erstmals diskutiert wurden die sauerstoffreichen β -Typ Phasen des Zirkoniums durch Gilles^[12]. Danach zeigen sie Ähnlichkeit mit rhomboedrischen intermetallischen Phasen aus der Verbindung von ZrO_2 mit Seltenerdoxiden des Thalliumoxid-Typs, z.B. $\text{Zr}_3\text{Sc}_4\text{O}_{12}$ ^[21]. Auch bei reinen Seltenerdoxiden wie Tb_7O_{12} oder Pr_7O_{12} wurde eine solche Struktur beobachtet^[22]. Allein auf das System Zr-O-N bezogen ergibt sich damit für die sauerstoffreichen Phasen eine intermediäre Zusammensetzung aus ZrO_2 und dem kubischen $\gamma - \text{Zr}_2\text{ON}_2$. Gilles unterscheidet bereits zwei verschiedene Verbindungen, $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ ($3 \text{ZrO}_2 + 2 \text{Zr}_2\text{ON}_2$) und $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ ($5 \text{ZrO}_2 + \text{Zr}_2\text{ON}_2$), die β - und die β' -Phase. Hauptmerkmal zur Unterscheidung der beiden Phasen ist - in der hexagonalen Aufstellung der Elementarzelle - die verdoppelte Gitterkonstante in **c**-Richtung für $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$. Nach van Tendeloo^[14] lässt sich der jeweilige Aufbau der Struktur durch eine Abfolge bestimmter Bausteine, so genannter Bevan-Cluster (BC) und Zr_7O_{14} -Einheiten (ZE), erklären. Beide Bausteine bestehen aus je sieben verknüpften ZrX_8 -Würfeln ($X = \text{O}, \text{N}, \square$) und sind in Abb. 2.3 dargestellt.

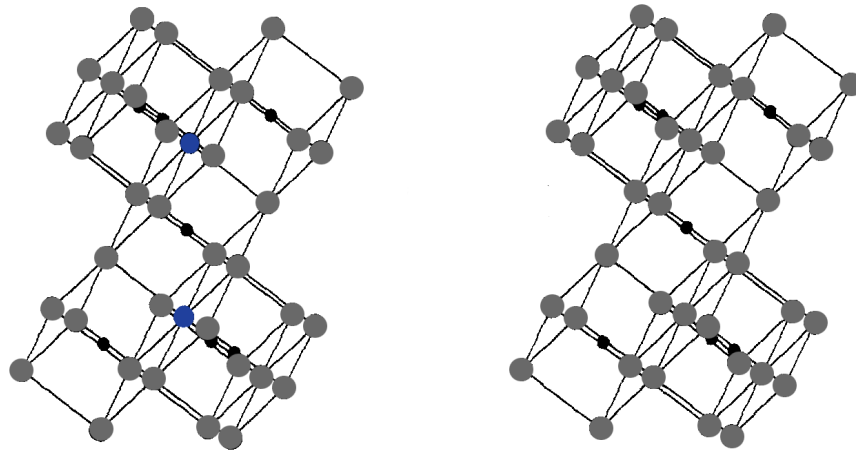


Abbildung 2.3: Im links dargestellten Bevan-Cluster wird im Vergleich mit der Zr_7O_{14} -Einheit (rechts) durch die Positionierung von Leerstellen (blau) an den Verbindungsstellen der 7 ZrX_8 -Würfeln die lokale Koordination um eins, am zentralen Würfel sogar um zwei verringert.

Im BC sind zwei Anionen um das zentrale Kation durch Leerstellen ersetzt. Im Gegensatz zur ZE ist die Koordinationszahl im BC nicht 8 sondern 6 bzw. 7. Je nach Stapelfolge ergeben sich unterschiedliche Leerstellenanordnungen, die die verschiedenen β -Typ Phasen auszeichnen. $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ besteht demnach nur aus Bevan-Clustern, $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ aus einer geordneten Abfolge von Bevan-Clustern und Zr_7O_{14} Einheiten. Eine weitere, 1993 durch Cheng^[23] erstmals erwähnte β'' -Phase der ungefähren Zusammensetzung $\text{Zr}_7\text{O}_{9,5}\text{N}_3$ ist nach Lerch^[24] durch 4 BC und eine ZE aufgebaut. Durch Gitterrelaxation um die entlang der kubischen [111]-Richtung angeordneten Leerstellen erfolgt in allen β -Typ-Oxonitriden des Zirkoniums eine rhomboedrische Verzerrung zur Raumgruppe $R\bar{3}$. Tham unterzog speziell die β'' -Phase einer genaueren elektronenmikroskopischen Untersuchung und schlägt in Zusammenhang mit simulierten hochauflösenden Aufnahmen weitere Stapelfolgen vor^[25]. Je nach Stapelfolge kristallisieren diese Verbindungen in $R\bar{3}$ oder $P\bar{3}$ und bestehen aus vier bis sieben Bausteinen. Die Zusammensetzung dieser vorgeschlagenen β'' -Verbindungen reicht von $\text{Zr}_7\text{O}_{9,8}\text{N}_{2,8}$ bis $\text{Zr}_7\text{O}_{9,0}\text{N}_{3,3}$. Explizite Angaben zur genauen Struktur der β'' -Phasen wurden von keinem der Autoren gemacht. Zur Illustration des strukturellen Aufbaus der sauerstoffreichen Zirkoniumoxonitride sind die Elementarzellen von $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ und $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ in Abb. 2.4 dargestellt.

Welche Phase bei der Nitridierung von ZrO_2 tatsächlich gebildet wird, ist stark abhängig von der Abkühlrate unterhalb von 1000 °C. So lässt sich das β' -Oxonitrid nur durch Abschrecken synthetisieren, während bei geringer Abkühlrate β'' entsteht^[26,27]. Zudem soll $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ wenig stabil sein und sich spätestens bei Wiedererwärmung auf 800 °C in $\text{Zr}_7\text{O}_{9,5}\text{N}_3$ und m- ZrO_2 zersetzen. Diese Aussagen führen zu der Uneindeutigkeit des Phasendiagramms im sauerstoffreichen Gebiet (siehe Abb. 2.1).

Allgemein gilt, dass neben den Oxonitriden ein großer Anteil an Sekundärprodukten wie m- ZrO_2 und ZrN gebildet wird. Bei der industriellen Herstellung der verschiedenen ZrO_2 -Modifikationen wird zur Stabilisierung mit einem aliovalenten Oxid wie Y_2O_3 , CaO oder MgO dotiert. Auch dabei werden Leerstellen generiert, allerdings nie eine diskrete Anordnung beobachtet. Die gleichzeitige Anwendung von Anionen- und Kationendotierung war Gegenstand mehrerer Untersuchungen von Cheng^[23] und Lerch^[28,29]. Demzufolge sind die eingebrachten Leerstellen generell als gleichwertig zu betrachten. Bei zusätzlicher Stickstoffdotierung lassen sich jedoch die notwendigen Anteile an den jeweiligen Oxiden verringern. So ist z. B. eine Stabilisierung der kubischen Phase bereits mit 4 statt 14 % CaO bzw. 4 statt 10 %

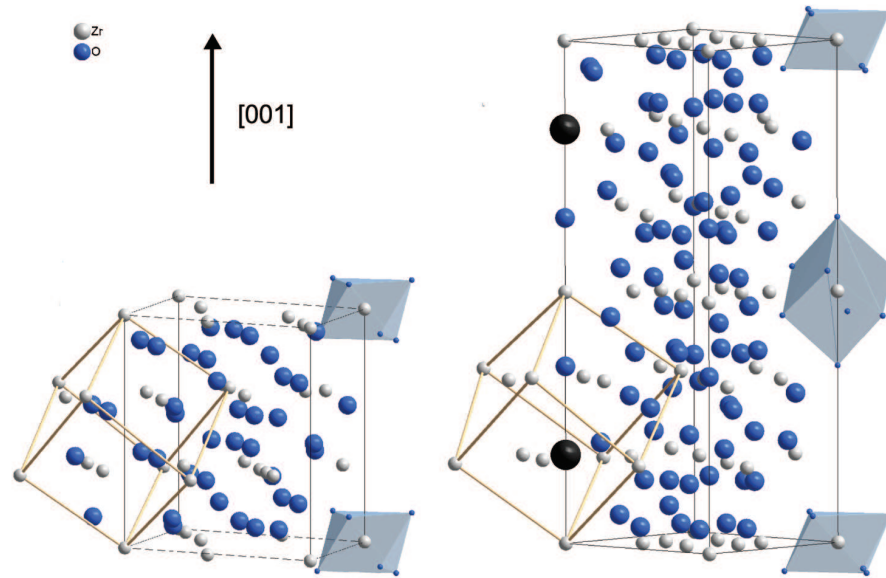


Abbildung 2.4: In dieser Darstellung der Elementarzellen von $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ (links) und $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (rechts) sind die Unterschiede im Aufbau anhand der unterschiedlichen Koordinationspolyeder verdeutlicht. Für bessere Übersichtlichkeit sind die Leerstellen nur an ausgewählten Positionen in der β' -Zelle dargestellt. Die Beziehung zur Fluoritstruktur wird mittels der Repräsentation der ursprünglichen kubischen Zelle aufgezeigt

MgO bei gleichzeitiger Nitridierung in Stickstoffatmosphäre bei $\sim 1900^\circ\text{C}$ möglich. Die Ausbildung einer Struktur mit diskret angeordneten Leerstellen wird durch die im Vergleich zu den Kationen höhere Diffusionskinetik der Anionen begründet. Mit steigender Konzentration des jeweiligen Oxids nimmt die N-Löslichkeit ab und es erfolgt die Zersetzung in rein kationendotiertes kubisches ZrO_2 und ZrN . Umgekehrt ist bei Verbindungen mit einem sehr geringen Anteil an aliovalenten Kationen die Bildung der β -Phasen bevorzugt. Der Einfluss der zusätzlichen Dotierung zeigt sich hier z. B. in der Stabilisierung der jeweiligen Verbindung. Während Y und Ca zur bevorzugten Kristallisation von $\text{Zr}_7\text{O}_{9,5}\text{N}_3$ führen, ist eine Mg-Dotierung die einzige Möglichkeit, $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ phasenrein zu erhalten^[28].

2.2.3 Sonstige Zr-O-N-Verbindungen

Bei der Reaktion von Zr_3N_4 mit ZrO_2 unter reduzierender $\text{N}_2\text{-H}_2$ -Atmosphäre entsteht nach Ikeda et al.^[30] außer den bereits bekannten β - und γ -Verbindungen eine weitere kubische Zr-O-N-Verbindung. Diese kristallisiert in $Fm\bar{3}m$ und weist mit $a = 18,329 \text{ \AA}$ eine im Bezug auf ZrN (kubisch, NaCl-Struktur) vervierfachte Gitterkonstante auf. Lerch dagegen berichtet über eine durch carbothermische Nitridierung entstandene zirkoniumhaltige Einlagerungsmischkristallverbindung $\text{Zr}(\text{N},\text{O},\text{C})$ mit Steinsalz-Struktur ohne zusätzliche Überstrukturreflexe^[24]. Eine weitere Oxonitrid-Verbindung des Zirkons wurde von Michie et al. 2003 publiziert^[31]. Durch wiederholtes Auslagern von Zr_2ON_2 mit $m\text{-ZrO}_2$ für mehrere Tage bei $720\text{-}760^\circ\text{C}$ unter Vakuum wurde $\text{Zr}_4\text{O}_5\text{N}_2$ hergestellt. Diese Verbindung kristallisiert tetragonal in $I4cm$ unter Ausbildung einer intermediären Struktur aus alternierenden Fluorit- und Bixbyit-Schichten durch gekoppelte lagenspezifische Anionen- und Leerstellenordnung (Intergrowth of fluorite and bixbyite anion layers by coupled site-selective anion and vacancy ordering). Sowohl für das Oxonitrid mit der Super-NaCl-Struktur als auch für das tetragonale $\text{Zr}_4\text{O}_5\text{N}_2$ existieren keine weiteren Veröffentlichungen.

Eine Übersicht der Zirkoniumoxonitride ist in Tabelle 2.2 zu sehen. Im direkten Vergleich der Gitterparameter wird deutlich, dass durch die zusätzliche Dotierung mit Magnesium die Gitterparameter der β -Typ Phasen stark beeinflusst werden.

Tabelle 2.2: Gitterparameter der bekannten Zirkoniumoxonitride.

Verbindung		RG	a [\AA]	c [\AA]	Atome / EZ	Quelle
Zr_2ON_2	γ	$\text{Ia}\bar{3}$	10,139	-	80	[17]
			10,175	-		[20]
			10,133	-		[19]
$\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$	β	$\text{R}\bar{3}$	9,54	8,834	57	[12]
			9,54	8,846		[26]
$\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	β'	$\text{R}\bar{3}$	9,56	17,6	120	[12]
			9,583	17,63		[26]
$(\text{Zr}, \text{Mg})\text{ON}$	β'	$\text{R}\bar{3}$	9,53	17,52	"118,2"	[29]
$\text{Zr}_7\text{O}_{9,5}\text{N}_3$	β''	$\text{R}\bar{3}; \text{P}\bar{3}$	9,554	44,11	291	[26]
c – $(\text{Zr}, \text{Mg})\text{ON}$	Fluorit	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	5,088	-	12	[24]
$\text{Zr}_4\text{O}_5\text{N}_2$		$\text{I}4\text{cm}$	10,1727	10,1313	88	[31]
$\text{Zr}(\text{O}, \text{N}, \text{C})$	NaCl	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	4,61 - 4,66	-	8	[24]
$\text{Zr}(\text{O}, \text{N})$	Super-NaCl	$\text{Fm}\bar{3}\text{m}$	18,329	-	512	[30]

2.3 Hafniumoxonitride

Trotz oder vielleicht gerade wegen der immer wieder diskutierten Ähnlichkeit im chemischen Verhalten von Zirkonium und Hafnium wurde nur sehr wenig an den Hafniumoxonitriden geforscht. Bis dato sind lediglich zwei Publikationen bekannt, die sich näher mit ihnen auseinandersetzen. Erstmalig gesondert erwähnt wurde die Synthese der Hafniumoxonitride 1993 durch Pialoux^[32]. Dort werden bis auf das Analogon der β'' -Phasen sämtliche bereits aus dem $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$ -Phasendiagramm bekannten Oxonitride in ihrer jeweiligen Hafniumvariante behandelt. Wie bei den Zirkoniumverbindungen kristallisieren die sauerstoffreichen Hafniumoxonitride in einer rhomboedrisch verzerrten Fluoritstruktur (RG R $\bar{3}$). Die einzige stickstoffreiche Verbindung kristallisiert wie das Zr-Pendant in der Bixbyit-Struktur (RG I a $\bar{3}$). In dem einzigen weiteren Bericht über die Oxonitride des Hafniums wurde von Clarke analog zu Zr_2ON_2 eine N-O-Ordnung in Hf_2ON_2 durch Neutronenpulverbeugungsexperimente ausgeschlossen^[17]. Eine Einlagerungsmischkristall-Verbindung mit NaCl-Struktur wurde von keinem der Autoren erwähnt, sollte aber dennoch als möglicherweise existent betrachtet werden. Isomorph kristallisierende Carbonitride sind in den Arbeiten von Pialoux veröffentlicht. Die von den einzelnen Autoren publizierten Gitterparameter sind in Tabelle 2.3 gelistet.

Tabelle 2.3: Gitterparameter der bekannten Hafniumoxonitride.

Verbindung		RG	a [Å]	c [Å]	Atome / EZ	Quelle
Hf_2ON_2	γ	I a $\bar{3}$	10,166	-	80	[32]
			10,069	-		[17]
$\text{Hf}_7\text{O}_8\text{N}_4$	β	R $\bar{3}$	9,49	8,75	57	[32]
$\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	β'	R $\bar{3}$	9,49	17,5	120	[32]
c-HfON	Fluorit	Fm $\bar{3}$ m	5,142 1503 C	-	12	[32]

3 Hochdruck und Hochtemperatur

3.1 Materie bei hohen Drücken

3.1.1 Thermodynamische Betrachtung

In der Natur strebt jedes System einen möglichst energiearmen Zustand an. Hat es diesen Zustand erreicht, ist es *thermodynamisch stabil*. Die Beeinflussbarkeit eines beliebigen geschlossenen Systems ohne Nicht-Volumenarbeit wird deutlich nach Betrachtung der thermodynamischen Beziehung

$$dG = Vdp - SdT.$$

Ausgehend von einem definierten energetischen Ausgangspunkt führt die Erhöhung der Temperatur (dT) zu einer Vergrößerung des entropischen Terms SdT . Zusammen mit dem negativen Vorzeichen führt dies zu einer Verringerung der freien Enthalpie (abnehmendes dG). Eine Verstärkung des Drucks (dp) auf das gegebene Systemvolumen V führt zu einer Vergrößerung des Terms Vdp . Dadurch bedingt nimmt die freie Enthalpie zu (positives dG). Durch Veränderung nur eines der Parameter Temperatur bzw. Druck ist die Möglichkeit zur Einstellung eines spezifischen Energiezustands eingeschränkt. Erst durch die kombinierte Beeinflussung erschließt sich eine größere Variation der möglichen energetischen Zustände des Systems. Dieser Zusammenhang wird in Abb. 3.1 graphisch verdeutlicht.

Für eine Verbindung innerhalb dieses Systems gestaltet sich der Sachverhalt etwas verändert. Im energetischen Minimum ist die von der Verbindung eingenommene Struktur thermodynamisch stabil. Die freie Reaktionsenthalpie ΔG für die Umwandlung in eine beliebige andere Struktur ist positiv. Umgekehrt gilt: ist ΔG für die Umwandlung negativ, befindet sich die Verbindung nicht im Energieminimum. Es kommt zu einer Phasenumwandlung in die energetisch günstigere Struktur. Für die Betrachtung der thermodynamischen Zusammenhänge müssen hier die Formeln

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{und} \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

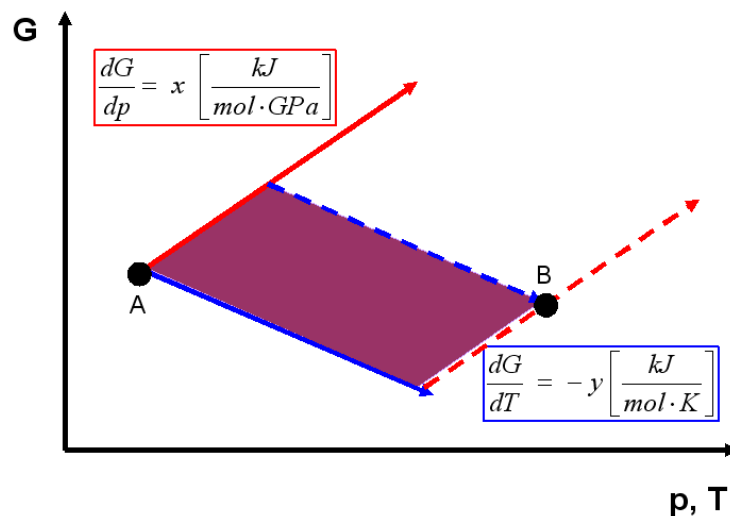


Abbildung 3.1: Ausgehend von Zustand **A** ist durch alleinige Veränderung des Drucks oder der Temperatur die Einstellung des energetischen Wunschzustandes **B** unmöglich. Nur Zustände entlang der Geraden $\frac{dG}{dT}$ bzw. $\frac{dG}{dp}$ sind erreichbar. Erst durch die Kombination werden die durch die farbige Fläche markierten Zwischenzustände möglich.

herangezogen werden. Bei hohen Temperaturen werden Strukturen bevorzugt, die einen geringen Ordnungsgrad besitzen. Mit ihrer Bildung ist eine positive Umwandlungsentropie ΔS verbunden. Der Wert von ΔG hängt dann in erster Linie von dem Term $T\Delta S$ ab und wird vorzeichenbedingt negativ. Das bekannteste Beispiel für dieses Verhalten ist die Änderung des Aggregatzustandes von Wasser. Bis 0 °C liegt es als kristallines Eis vor. Ab 0 °C ist der flüssige Zustand ohne kristalline Fernordnung (ΔS positiv im Vergleich zu Eis) der thermodynamisch stabile. Eine weitere Erhöhung der Temperatur ist mit einer weiteren Ordnungsverringerung verbunden. Bei 100 °C wird durch den Verlust der Wasserstoffbrücken (ΔS stark positiv) Wasserdampf zum thermodynamisch stabilen Zustand. Eine Erhöhung des Druckes dagegen begünstigt die Bildung von dichteren Strukturen. Ihre Bildung ist mit einer Volumenverringerung verbunden. Durch diesen negativen Wert für ΔV nimmt die Umwandlungsenthalpie ΔH und damit ΔG einen negativen Wert an. Das bekannteste Beispiel für eine druckabhängige Phasenumwandlung ist die Bildung von Diamant. Bei sehr hohen Drücken ist Diamant (Dichte $\rho = 3,51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) stabiler als Graphit (Dichte $\rho = 2,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Die Volumenänderung beträgt hier -35 %.

Die Zusammenhänge zwischen Zustandsparametern des Systems und Stabilität der jeweiligen Strukturen einer Verbindung lassen sich in einem Druck-Temperatur-Diagramm (p-T-Diagramm) darstellen. Zwei zur Verdeutlichung herangezogene Systeme sind die in den Abb. 3.2 a und b gezeigten Phasendiagramme von Kohlenstoff C und Bornitrid BN.

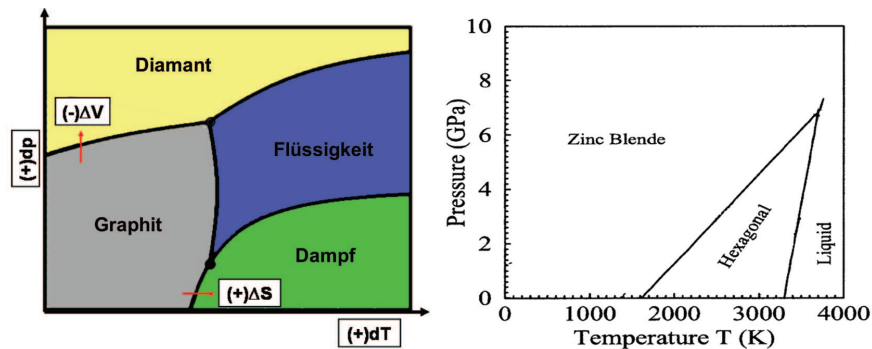


Abbildung 3.2: a Am p-T-Diagramm von Kohlenstoff wird das Verhalten eines Materials als Antwort auf Veränderungen am System verdeutlicht. Die Umwandlung in Diamant bewirkt eine Energieerniedrigung des Materials durch Verringerung des Volumens als Antwort auf eine Energieerhöhung durch Steigerung des Drucks. Einer Temperaturerhöhung wird durch Entropiesteigerung entgegengewirkt. b Bornitrid kann aufgrund der hohen Synthesetemperaturen nur durch Druck in die unter Normalbedingungen thermodynamisch stabile kubische Modifikation überführt werden. Quelle:^[33]

Am Beispiel von Diamant ist deutlich zu sehen, dass eine Synthese durch reine Temperaturerhöhung nicht möglich ist. Die zusätzliche Druckkomponente ist zwingend erforderlich. Für Bornitrid ist der Sachverhalt ähnlich. Unter Normalbedingungen ist die kubische Modifikation mit der von Diamant abgeleiteten Zinkblende(ZnS)-Struktur thermodynamisch stabil. Durch die für die Herstellung notwendigen hohen Temperaturen bei der Umsetzung von Boroxid mit Stickstoff ist aber die graphit-ähnliche hexagonale Hochtemperaturmodifikation (h-BN) thermodynamisch stabiler. Erst durch eine druckabhängige Phasenumwandlung kann wieder kubisches Bornitrid (c-BN, Borazon) gewonnen werden.

3.1.2 Kinetische Stabilität

Die beiden im letzten Abschnitt behandelten Beispiele werfen bei genauer Betrachtung weitere Fragen auf. Warum bleibt unter Hochdruckbedingungen synthetisierter Diamant unter Normalbedingungen stabil? Aus thermodynamischer Sicht müsste er einer Rückumwandlung unterliegen und wieder zu Graphit werden. Warum kann man bei Bornitrid nicht warten, bis sich beim Abkühlen die dann energetisch günstigere kubische Modifikation ausbildet? Zu beantworten ist dies dadurch, dass eine thermodynamisch ungünstige Struktur auch dann *stabil* sein kann, wenn die Umwandlung in eine günstigere Struktur mit vernachlässigbar geringer Geschwindigkeit abläuft. Da für eine Reaktion die Geschwindigkeitskonstante laut der ARRHENIUSschen Gleichung

$$k = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

von der Temperatur abhängt, ergibt sich für eine geringe Temperatur ein vernachlässigbar kleiner Wert für k . Bei hinreichend tiefen Temperaturen lässt sich demnach jede beliebige Struktur kinetisch stabilisieren. Man spricht von einer *metastabilen* Struktur.

Im Umkehrschluss ergibt sich daraus allerdings auch, dass zur Aktivierung einer Phasenumwandlung immer eine temperaturabhängige Anregung nötig ist. Dies ist wiederum ein Beweis für die Notwendigkeit der Kombination von hohen Drücken mit hohen Temperaturen.

3.1.3 Strukturelles Verhalten

Das strukturelle Verhalten von Materialien unter hohen Drücken wurde in der Vergangenheit traditionell eher von Geologen und Mineralogen untersucht. Aus diesem Grund findet sich der überwiegende Teil an Literatur zu diesem Thema in mineralogischen Publikationen und behandelt meist *oxidische* Verbindungen. Um die der Hochdruck-Kristallchemie zu Grunde liegende Chemie und Physik zu vereinfachen, wurden 9 von diversen Autoren^[34,35] publizierte Faustregeln aufgestellt.

1. Wird eine Struktur komprimiert, weist sie gewöhnlich die größte Verzerrung zwischen Atomen mit der schwächsten Bindung auf. Diese Definition beinhaltet allerdings nicht nur direkt verbundene Kation-Anion-Paare, sondern auch *übernächste Nachbarn* (next nearest neighbours). Die Bindung zwischen übernächsten Nachbarn repräsentiert in diesem

Fall die Bindungswinkel zwischen Kation-Anion-Kation bzw. Anion-Kation-Anion. Am Beispiel der SiO_4 -Tetraeder in Quarz lässt sich dies verdeutlichen. Die stärkste Bindung ist hier die Si–O-Bindung. Als nächst schwächere folgt die O–O-Bindung, die die Bindungswinkel O–Si–O innerhalb der Tetraeder repräsentiert. Das schwächste Glied mit der stärksten druckabhängigen Änderung sind dann die Si–Si-Bindungen als Repräsentanten der Si–O–Si Winkel. Diese geben die Anordnung der SiO_4 -Tetraeder zueinander an. Unter Druck findet folglich zuerst eine Verzer- rung der Polyeder zueinander statt, dann innerhalb der Polyeder.

2. Kurze Bindungen sind stärker als lange Bindungen. Die Kraftkon- stante der Bindung zweier Atome lässt sich am einfachsten durch ihren Abstand abschätzen. Untersuchungen von Hill et al.^[36] an Oxiden, Ni- triden und Sulfiden zur Systematik der Kraftkonstanten F_{MX} zwischen zwei Atomen M und X führten zu der Gleichung

$$F_{MX} = 7500 \cdot R_{MX}^{-5,4} \frac{N}{m}$$

wobei R_{MX} den Bindungsabstand in Å angibt.

3. Eine bestehende Bindung wird durch Kompression kovalenter. Diese Aussage resultiert aus der Tatsache, dass die Elektronendichte zwischen zwei sich annähernden Atomen steigen muss, um die Bindung aufrecht zu erhalten

4. Durch steigenden Druck wird die Koordinationszahl erhöht. Ab einem gewissen Punkt ist es energetisch günstiger, eine Bindung nicht mehr weiter zu komprimieren. Statt dessen wird eine dichtere Struktur mit höherer Koordination aber dafür längeren Bindungen bevorzugt.

5. Sauerstoffatome sind stärker komprimierbar als Kationen. Wieder am Beispiel Si–O: um Paulings Radienverhältnis-Regel zu erfüllen, nach der bestimmte Strukturtypen nur für bestimmte Größenverhältnisse der beteiligten Atome bzw. Ionen möglich sind, muss bei der Änderung der Koordination von Si^{IV} nach Si^{VI} der Radius des Sauerstoffs im Vergleich mit Silizium abnehmen.

6. Winkelverzerrung ist koordinationsabhängig. Ist ein Brückenatom (Regel 2) mit einem weiteren Atom gebunden, wird die Kraftkonstante stark erhöht.

7. O–O-Packungs-Wechselwirkungen (O–O packing interactions) dürfen nicht vernachlässigt werden. Intertetraedrische O–O-Wechselwirkungen beeinflussen das Kompressionsverhalten (z.B. durch starke coulombsche Abstoßung).
8. Hochdruckstrukturen tendieren zu einer dichtest gepackten Atomanordnung. Druck zwingt Sauerstoff in eine regelmäßigere dichte Packung. Kurzreichweitige M–O-Bindungen beeinflussen die Packungsdichte des Sauerstoffs und die möglichen Umordnungspfade.
9. Elemente verhalten sich bei hohem Druck wie im Periodensystem der Elemente (PSE) tiefer gelegene Elemente bei niedrigeren Drücken. Auch diese Aussage lässt sich wieder durch die Radienverhältnisregel erklären. Durch den meist größeren Atomradius der Elemente mit höherer Ordnungszahl stellt sich bei Kompression früher das benötigte Radienverhältnis ein.

Zusammenfassend lässt sich folgende Aussage formulieren: Die Bindungsanzahl und -länge, die Koordinationszahl und die Verzerrung weg von der ideal-symmetrischen Koordination sowie Polyederanordnung und Abstoßungseffekte beeinflussen die Kompression eines Materials. Zusammensetzungsabhängige Unterschiede schlagen sich dabei bereits in den Bindungslängen etc. nieder.

3.1.4 Kompressibilität und Kompressionsmodul

Eine mathematische Beschreibung der Kompression wird durch die so genannte Kompressibilität, der druckabhängigen Änderung einer gewählten Abmessung, ermöglicht. Diese Abmessung kann im strukturellen Sinn eine Gitterkonstante oder das Volumen der Elementarzelle sein. Bei rein physikalisch-chemischer Betrachtung wird gerne auch eine Bindungslänge oder das molare Volumen gewählt. Die Definition für die lineare Kompressibilität κ (in Anlehnung an den Koeffizienten der thermischen Expansion α auch β genannt) lautet:

$$\kappa_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial p} \right)_T$$

wobei l die lineare Messgröße symbolisiert. Das dreidimensionale Analogon zu dieser Definition lautet:

$$\kappa_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad \text{bzw.} \quad \kappa_V = \frac{3}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial p} \right)_T$$

in Anlehnung an den linearen Ausdruck.

Bei Festkörpern verhalten sich die mechanischen Eigenschaften in der Regel reziprok zur Kompression. Aus diesem Grund wird statt der Kompressibilität mit dem Kompressions- bzw. Bulkmodul K bzw. B gerechnet, wobei gilt:

$$K = \kappa_V^{-1} \quad \text{bzw.} \quad K_l = 3 \kappa_l^{-1}$$

Linear-elastisches Verhalten und ein isotropes Material vorausgesetzt können aus dem Bulkmodul der Elastizitätsmodul E , der Schubmodul G und die Poissonzahl μ errechnet werden, sobald eine zweite der Elastizitätskonstanten bekannt ist.

$$K = \frac{E}{3 - 6\mu} = \frac{GE}{9G - 3E} = \frac{2G(1 + \mu)}{3(1 - 2\mu)}$$

Des weiteren wird der Bulkmodul als Schlüsseleigenschaft zur Beschreibung der - noch nicht vollständig verstandenen - Härte angesehen.

3.1.5 Isotherme Zustandsgleichungen

Die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Faustregeln zum Verhalten von Materialien unter hohen Drücken führen zu der Aussage, dass die Kompressibilität bzw. der Kompressionsmodul ebenfalls druckabhängig sein muss, um der strukturellen Verfestigung durch z. B. verkürzte Bindungen Rechnung zu tragen. Dieser Bedingung folgend wurden verschiedene isotherme Zustandsgleichungen (Equation of States, EoS) zur Beschreibung der druckabhängigen Veränderung des Volumens formuliert. Diese EoS beinhalten u. a. die Ableitungen des Bulkmoduls

$$K' = \left(\frac{\partial K}{\partial p} \right) \quad \text{und} \quad K'' = \left(\frac{\partial^2 K}{\partial p^2} \right).$$

Aufgrund der Relevanz für die weiteren elastischen Eigenschaften werden diese Zustandsgleichungen meist über den Kompressionsmodul K und nicht über die Kompressibilität aufgestellt. Der Index 0 steht hier für völlige Druckfreiheit bzw. (messtechnisch fast äquivalent) für Normaldruck.

Murnaghan-EoS Unter der Annahme, dass sich der Bulkmodul linear mit dem Druck verändert, leitete Murnaghan^[37] folgende Beziehung zwischen Druck und Volumen her:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{K'p}{K_0} \right)^{-1/K'} \quad \text{bzw.} \quad \frac{V}{V_0} = \left(1 + \frac{K'p}{K_0} \right)^{-1/K'}$$

Nach der bei Zustandsgleichungen üblichen Aufstellung des Drucks als Funktion von Volumen und Kompressionsmodul folgt daraus:

$$p = \frac{K_0}{K'} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{K'} - 1 \right]$$

Es konnte immer wieder experimentell bestätigt werden, dass die Murnaghan-EoS sowohl p-V-Daten als auch den Kompressionsmodul bei Normaldruck bis zu einer Kompression von 10 % ($\eta = V/V_0 > 0,9$) sehr genau wiedergibt. Durch die mathematisch simple Aufstellung erlaubt diese Zustandsgleichung eine einfache Umrechnung von Druck- in Volumenterme und umgekehrt. Dieser Umstand macht sie interessant für thermodynamische Datenbanken zur Berechnung von Phasengleichgewichten.

Birch-Murnaghan-EoS, BM-EoS Einen anderen Weg zur Beschreibung des Verhaltens von Festkörpern unter Kompression schlug Birch ein^[38]. Über die Maxwell-Relationen stellte er einen Zusammenhang zwischen der Freien Energie F eines Materials und dem Druck p her:

$$p = \left(\frac{\partial F}{\partial p} \right)_T$$

Die Freie Energie stellte er als Taylor-Reihenentwicklung

$$F = \sum_{n=1}^{\infty} a_n f_{\epsilon}^n$$

der Eulerschen Dehnung

$$f_{\epsilon} = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]$$

dar.

Eine Expansion bis zur vierten Ordnung der Dehnung führt dann zu:

$$p = 3K_0 f_{\epsilon} (1 + 2f_{\epsilon})^{\frac{5}{2}} \left[1 + \frac{3}{2}(K' - 4)f_{\epsilon} + \frac{3}{2} \left(K_0 K'' + (K' - 4)(K' - 3) + \frac{35}{9} \right) f_{\epsilon}^2 \right]$$

Eine mathematische Formulierung dieser Größenordnung scheint in erster Linie wenig geeignet für eine schnelle und unkomplizierte Berechnung des Kompressionsmoduls. Eine Reihe von Vereinfachungen unter Verwendung zusätzlicher Hintergrundinformationen machen die Birch-Murnaghan-EoS zu der wahrscheinlich meist

verwendeten Zustandsgleichung. Zunächst wäre dabei die Kompression η zu nennen. Beim Vergleich der p-V-Daten verschiedener Verbindungen wird üblicherweise das Verhältnis des - z. B. durch Röntgenpulverdiffraktion bestimmten - Elementarzellenvolumens bei ambienten und nichtambienten Bedingungen gegen den Druck aufgetragen. Es bietet sich also eine dahingehende Umstellung der Formel für die Eulersche Dehnung an. Daraus folgt:

$$f_\epsilon = \frac{1}{2} \left[1 - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{-\frac{2}{3}} \right] = \frac{1}{2} \left[1 - (\eta)^{-\frac{2}{3}} \right]$$

Des weiteren sind solche Messungen meist fehlerbehaftet. Die Beschreibung unter Verwendung von Termen vierter Ordnung mit nicht fixem K'' ergibt wenig Sinn, da die dadurch erzielten Änderungen der Funktionswerte meist innerhalb des Fehlers liegen. Üblicherweise wird also die Reihenentwicklung bereits nach der dritten Ordnung abgebrochen, was nach Anderson^[39] einen fixen Wert von

$$K'' = -\frac{1}{K_0} \left[(3 - K')(4 - K') + \frac{35}{9} \right]$$

impliziert. Daraus ergibt sich die Birch-Murnaghan-EoS 3. Ordnung zu:

$$p = \frac{3}{2} K_0 \left[\eta^{-\frac{7}{3}} + \eta^{-\frac{5}{3}} \right] \left[1 + \frac{3}{4} (K' - 4) \left[\eta^{-\frac{2}{3}} - 1 \right] \right]$$

In manchen Publikationen wird gerne eine weitere Vereinfachung vorgenommen, indem $K' = 4$ gesetzt wird. Dies mag unter anderem damit begründet sein, dass Birch in seiner ursprünglichen Arbeit *Finite strain in cubic metals* einen Wert von 4 - 5 vorschlägt. Tatsächlich liegt es aber eher am kompletten Wegfall des zweiten Terms der EoS 3. Ordnung (BM3-EoS). Die so vereinfachte und nur noch von η und K_0 abhängige Birch-Murnaghan-EoS 2. Ordnung (BM2-EoS) lautet folglich:

$$p = \frac{3}{2} K_0 \left[\eta^{-\frac{7}{3}} + \eta^{-\frac{5}{3}} \right]$$

Ein weiterer Vorteil von Birchs Ansatz ist die Beziehung zwischen Druck, Volumen und Freier Energie. Die Zustandsgleichung kann sehr einfach wieder in einen energieabhängigen Ausdruck überführt werden und macht so einen direkten Vergleich zwischen experimentellen p-V-Daten und meist rein energetisch gehaltenen computerbasierten Berechnungen möglich.

Natural strain EoS Eine weitere auf endlichen Dehnungen basierende Zustandsgleichung wurde 1998 von Poirier und Tarantola^[40] aufgestellt. Aus der Messung der *natürlichen* Dehnung $f_N = \ln(l/l_0)$, die für hydrostatische Kompression auch als $f_N = 1/3 \ln(V/V_0)$ ausgedrückt werden kann, ergibt sich dann für die vierte Dehnungsordnung:

$$p = 3K_0 \left(\frac{V_0}{V} \right) f_N \left[1 + \frac{3}{2}(K' - 2)f_N + \frac{3}{2} (1 + K_0 K'' + (K' - 2) + (K' - 2)^2) f_N^2 \right]$$

Eine Reduktion dieses Ausdrucks auf die dritte oder sogar zweite Ordnung setzt Werte von

$$K'' = -\frac{1}{K_0} [1 + (K' - 2) + (K' - 2)^2] \quad \text{und} \quad K' = 2$$

voraus. Diese Werte unterscheiden sich deutlich von den für die Birch-Murnaghan-EoS erhaltenen Werten. Daraus wird deutlich, dass vergleichende Fits (Parameteranpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) der p-V-Daten mit beiden Zustandsgleichungen in deutlich unterschiedlichen Werten für K_0 resultieren.

Vinet EoS Da die über endliche Dehnungen hergeleiteten Zustandsgleichungen die Volumenveränderung von Festkörpern unter sehr starker Kompression ($\eta < 0,6$) nur unzureichend genau wiedergeben, entwickelten Vinet et al.^[41,42] eine auf interatomaren Potentialen basierende Zustandsgleichung der Form:

$$p = 3K_0 \frac{(1 - f_V)}{f_V^2} \exp \left[\frac{3}{2}(K' - 1)(1 - f_V) \right] \quad \text{mit} \quad f_V = \eta^{\frac{1}{3}}$$

Für eine Vereinfachung dieser Formel existiert keine theoretische Basis, sie führt aber zu einem - in der Literatur gerne verwendeten - Wert für K' von 1.

Eine Erweiterung auf eine Beziehung mit einem verfeinerbaren K'' wurde vorgeschlagen, ist jedoch für einfache Festkörper nicht notwendig. Denn obwohl die Vinet-EoS gerne auch (vor allem von den Autoren) “universelle Zustandsgleichung” genannt wird, ist sie nicht für komplexere Verbindungen mit internen strukturellen Freiheitsgraden gedacht.^[43] Ein in derselben Publikation ermittelter Wert für ein in der vereinfachten Darstellung fixes K'' lautet:

$$K'' = -\frac{1}{K_0} \left[\left(\frac{K'}{2} \right)^2 + \left(\frac{K'}{2} \right) - \left(\frac{19}{36} \right) \right]$$

Jede der aufgeführten Zustandsgleichungen hat durch die ihr zugrunde liegenden Annahmen und innerhalb gewisser Grenzen ihre Daseinsberechtigung. Aufgrund der einfachen Gestaltung bietet sich für kleine Kompressionen bis $\eta \asymp 0,9$ die Verwendung der Murnaghan-EoS an. Bei extrem hohen Kompressionen von $\eta < 0,6$ kann für einfache Strukturen die Vinet- oder Universelle EoS verwendet werden. Schlosser und Ferrante^[44] zeigten aber auch, dass die Vinet-EoS bei geringeren Kompressionen algebraisch äquivalent mit der Birch-Murnaghan-EoS ist. Der hauptsächliche Unterschied ergibt sich abhängig von den Werten für K' . Bei Werten von $3,3 < K' < 7$ liefert die BM3-EoS ca. 1% höhere Drücke als die Vinet-EoS. Außerhalb dieser Grenzen ist das Verhältnis umgekehrt. Das gewichtigste - und bisher noch nicht genannte - Argument für die weit verbreitete Verwendung der BM3-EoS ist aber, dass die durch sie ermittelten Werte für den Kompressionsmodul am besten mit den aus unabhängigen Messungen z. B. der Elastizität gewonnenen Werten übereinstimmen.

3.1.6 Druckabhängige Änderung des Bindungsabstandes

Außer den im vorigen Kapitel beschriebenen isothermen Zustandsgleichungen gibt es auch Ansätze, die das druckabhängige Materialverhalten über die Änderung der interatomaren Entfernungen beschreiben. Oft wird dazu die so genannte mittlere Kompressibilität

$$\kappa_{(p_1, p_2)} = \frac{2}{l_1 + l_2} \left[\frac{(l_2 - l_1)}{(p_2 - p_1)} \right] \approx \frac{\kappa_{(p_1 - p_2)}}{2}$$

verwendet, die in Zusammenhang mit den in Kapitel 3.1.4 erwähnten Ausdrücken die Bestimmung der Kompressibilität jedes linearen oder Volumenelementes einer Kristallstruktur ermöglicht. Hazen und Prewitt fanden einen empirischen Trend zur Beschreibung der Volumen-Kompressionsmodul-Beziehung in Koordinationspolyedern von Kationen^[45]. Für Oxide und Silikate gilt:

$$\frac{K_p d^3}{z_c} = \textit{konstant}$$

In dieser Formulierung steht d für den mittleren Kation-Anion-Abstand, z_c für die Formalladung des Kations und K_p für den Kompressionsmodul

$$K_p = -\frac{(V_1 + V_2)}{2} \left(\frac{\Delta p}{\Delta V} \right)$$

des betrachteten Polyeders. Diese Konstanten wurden in späteren Arbeiten präzisiert und für Oxide und Silikate zu $\approx 750 \pm 20 \text{ GPa } \text{\AA}^3$ bzw. $\approx 560 \pm 10 \text{ GPa } \text{\AA}^3$ für Halide bestimmt^[46,47].

Ausgehend von unterschiedlichen Bindungsverhältnissen, Bindungsarten und -partnern konnte durch Hazen und Finger ein genereller Ausdruck für das Verhältnis Volumen zu Kompressionsmodul aufgestellt werden^[47], der zusätzlich die Formalladung des Anions z_a und die Ionizität (also den ionischen Bindungsanteil) S^2 der Bindung berücksichtigt. Unter Verwendung der in Tabelle 3.1 aufgeführten Ionizitäten der verschiedenen Materialien ergibt sich für diesen generellen Ausdruck:

$$\frac{K_p d^3}{S^2 z_c z_a} \approx 750 \text{ GPa } \text{\AA}^3$$

Tabelle 3.1: Ionizitäten der Bindungen in den verschiedenen Materialklassen

Materialklassen	S^2
Oxide + Silikate	0,5
Halide	0,75
restliche Chalkogenide	0,4
Phosphide, Arsenide, Antimonide	0,25
Carbide + Nitride	0,2

3.2 Materie bei hohen Temperaturen

Durch Wärmezufuhr wird in erster Linie die Energie eines Kristalls erhöht. Dies äußert sich in Gitterschwingungen und der Oszillation von Atomen oder Atomgruppen. Bedingt durch das anharmonische Potential eines Atoms ergibt sich aus einer solchen thermisch induzierten Schwingung ein im Mittel vergrößerter Abstand zwischen den einzelnen Atomen.

3.2.1 Thermische Expansion

Die thermische Expansion als Konsequenz aus der anharmonischen Bewegung wird generell beschrieben als:

$$\alpha_l = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad \text{bzw.} \quad \alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

In experimentellen Studien zur temperaturabhängigen Strukturvariation von Verbindungen wird meist auch der mittlere thermische Expansionskoeffizient

$$\alpha(T_1, T_2) = \frac{2}{l_1 + l_2} \left[\frac{(l_2 - l_1)}{(T_2 - T_1)} \right]$$

angegeben.

Analog zur Versteifung von Strukturen unter Druck wird teilweise ein nichtlineares Verhalten von T-V-Daten beobachtet. Dieses wird jedoch meistens durch ein simples Polynom zweiten Grades der Form

$$\alpha(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$$

repräsentiert. Bei Bedarf können auch höhere Ordnungen hinzugefügt werden.

Die thermische Expansion von atomaren Bindungen wird generell als stark abhängig von der Paulingschen Bindungsstärke angesehen, aber größtenteils unabhängig von der Masse des Ions oder *dem Abstand zwischen Kation und Anion*. Basierend auf empirischen Beobachtungen stellten Hazen und Finger^[47] folgende Beziehung für die lineare thermische Expansion (bis ca. 1000 °C) der mittleren Bindungslänge auf:

$$\alpha = 4,0(4) \left[\frac{n}{S^2 z_c z_a} \right] \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

Hier repräsentieren S^2 , z_c und z_a wiederum die Ionizität der Verbindungsklasse und die jeweiligen Formalladungen des Kations und des Anions. n gibt in dieser Beziehung die Koordinationszahl an.

3.2.2 Thermische Zustandsgleichungen

Die Entropie als Unordnungsmaßstab spiegelt sich zunächst schon in der thermisch induzierten Oszillation der Atome wider. Demnach muss auch die aus dieser verstärkten Teilchenbewegung resultierende Vergrößerung des mittleren Abstands zwischen den Atomen und damit die thermische Expansion ein Maß für die Entropie sein. Es sollte also gelten:

$$\Delta V_{therm} \sim \Delta S \text{ und somit } T \Delta V_{therm} \sim T \Delta S$$

Unter dieser Voraussetzung lässt sich das Verhalten von Materialien bei hohen Drücken und hohen Temperaturen in erster Linie als rein volumenabhängig beschreiben gemäß:

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta V_{therm}$$

Hochtemperatur Birch-Murnaghan-EoS Ein relativ einfacher und schneller Ansatz zur Auswertung von p-V-T-Daten besteht in der Entwicklung einer Hochtemperaturform der BM3-EoS. Zu diesem Zweck wird nichts Weiteres getan, als für die Größen V_0 , K_0 und K' die für die gewählte Temperatur gültigen Werte zu verwenden. Mit anderen Worten, das Material wird auf die gewünschte Temperatur gebracht und dann isotherm komprimiert. Das Volumen errechnet sich unter Berücksichtigung der thermischen Expansion aus dem Normalvolumen V_0 , während für den Kompressionsmodul gilt:

$$K(T) = K_0(T_0) + \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_p (T - T_0)$$

Die größte Einschränkung dieser EoS ist die Vernachlässigung von gemischten P-T-Abhängigkeiten und Abhängigkeiten höherer Ordnung. So wird z. B. eine temperaturabhängige Veränderung von K' üblicherweise nicht berücksichtigt.

Thermischer Druck (Thermal pressure EoS) Bei dieser Zustandsgleichung wird von einfachen in vielen Labors zu messenden thermodynamischen Daten bezogen auf konstantes Volumen ausgegangen. So wird aus dem Gesamtdruck des beobachteten Systems

$$p(V, T) = P(V_0) + P_{th}(V, T)$$

nach Ableitung nach der Temperatur bei konstantem Volumen

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial p_{th}}{\partial T} \right)_V = \alpha K$$

wobei p_{th} der thermisch induzierte Druck innerhalb des geschlossenen Volumens V ist. Aus dieser Gleichung ergibt sich:

$$p_{th} = \int_{T_0}^T \alpha K \partial T$$

Aus Hochtemperaturdaten ist bekannt, dass αK generell temperaturabhängig ist, aber oberhalb der Debye-Temperatur nahezu konstant wird^[48]. Für den Fall, dass αK auch volumenunabhängig ist, wird der thermische Druck als linear mit T ^[49] nach

$$p_{th} = \alpha K(T - T_0)$$

berechnet. Für den allgemeineren Fall, dass αK sowohl von der Temperatur als auch vom Volumen abhängig ist, folgt:

$$p_{th} = \int_{T_0}^T \alpha K \partial T + \left(\frac{\partial K}{\partial T} \right)_V \left[-\ln \frac{V}{V_0} (T - T_0) + \int_{T_0}^T \int_{T_0}^T \alpha \partial T \partial T \right]$$

Die durch einen solchen Ansatz erhaltenen Werte für $(\partial K / \partial T)_p$ und $(\partial^2 K / \partial p \partial T)$ weisen nach Jackson und Rigden^[50] eine Genauigkeit von 10 % bzw. 50 % auf.

3.3 Experimentelle Apparaturen für HP-HT-Experimente

Die experimentelle Erzeugung von hohen Drücken unterliegt gemäß der physikalischen Definition des Druckes als Kraft pro Fläche

$$p = \frac{F}{A} = \frac{[N]}{[m^2]} = [Pa]$$

einer gewissen Einschränkung. Einerseits ist im Labormaßstab nur eine begrenzte Kraft aufzubringen, andererseits ist eine Verringerung der Probengröße nur bis zu einem minimal handhabbaren Maß möglich. Wie in Kapitel 3.1.6 beschrieben ist zur Änderung von interatomaren Bindungsabständen ein Druck in der Größenordnung GPa (= 10^9 Pa) notwendig. D. h., dass auch zur Messung "makroskopischer" Veränderungen von z. B. Gitterparametern oder Elementarzellenvolumina (V_{EZ}) oder sogar zur Ermöglichung eines Phasenübergangs - in der Regel durch Erhöhung der Koordinationszahl - ein Druck im GPa-Bereich erzeugt werden muss.

Die Methoden zur Erzeugung dieser hohen Drücke lassen sich in zwei Gruppen einteilen, denen verschiedene Wirkprinzipien zu Grunde liegen. Die erste Gruppe arbeitet mit statischen Methoden des Druckaufbaus, bei denen der Druck über Stunden oder gar Tage konstant gehalten werden kann. In der zweiten Gruppe wird der Druck "dynamisch" erzeugt und wirkt nur für eine relativ kurze Zeitspanne.

3.3.1 Überblick: Statische Hochdruckmethoden

Der Aufbau von Apparaten zur Erzeugung von statischen hohen Drücken ist in erster Linie identisch. Der von einer mechanischen oder hydraulischen Presse erzeugte uniaxiale Druck wird über Stempel auf die Hochdruckzelle übertragen. Durch eine Verjüngung dieser Stempel in Richtung der Probe wird der Druck potenziert und auf die Probe fokussiert.

Je nach Gerätetyp wird mit mindestens zwei oder mehreren Stempeln gearbeitet. Bei Aufbauten mit mehr als zwei Stempeln kann der Druck “umgelenkt” werden und von verschiedenen Richtungen her gleichmäßig(er) auf die Probe wirken. Zur Reduktion nicht-hydrostatischer Spannungen wird außerdem ein Druckmedium verwendet, das bei den angestrebten Experimentaldrücken (und -temperaturen) fließt.

Vertreter des auf lediglich zwei Stempeln beruhenden Druckaufbaus sind z. B. die Diamantstempelzelle (Diamond Anvil Cell, DAC), der Piston-Zylinder und die Belt-Apparatur. Sie weisen alle zylindrische Zellgeometrien auf. Die Vielstempel-Pressen (Multi Anvil Presses, MAP) werden üblicherweise nochmals je nach Stempelzahl und Zellgeometrie unterteilt. Die so genannten DIA-Apparate arbeiten mit sechs Sekundärstempeln mit quadratischen “Spitzen”. Dadurch bedingt ergibt sich eine würfelförmige Zellgeometrie. Beim Typ-6/8 Multi Anvil Apparat ergibt sich aufgrund der acht würfelförmigen Sekundärstempel mit dreieckigen Spitzen eine oktaedrische Probenzelle.

Eine Mischform dieser beiden Gruppen stellt die Paris-Edinburgh-Zelle dar, bei der der Druck mit zwei halbkugeligen Stempeln übertragen wird. Folglich wird mit einer sphärischen Zellgeometrie gearbeitet.

Von den oben beschriebenen Apparaturen interessieren für den weiteren Verlauf lediglich die Diamantstempelzelle und der 6/8-MAP Aufbau. Daher sollen auch nur sie im Detail beschrieben werden.

3.3.2 Die Diamantstempelzelle (DAC)

Durch die Verwendung von Diamanten (mit Brillantschliff) als Stempel birgt die Diamantstempelzelle viele experimentelle Vorteile. Die vom Schliff herrührende Verjüngung der Stempelspitze ermöglicht eine extreme Druckerhöhung. Als härtestes bekanntes Material mit dem größten an Einkristallen gemessenen Kompressionsmodul bietet Diamant im Vergleich zu anderen Materialien den größten Widerstand gegen Verformungen. So ist es möglich, Drücke jenseits 100 GPa ohne kritisches Versagen

der Zelle zu erreichen. Die Transparenz von Diamant über einen weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums - inklusive sichtbares Licht und Röntgenstrahlung - ermöglicht eine Vielzahl spektroskopischer Untersuchungen sowie Beugungsexperimente während des Betriebes. Die größten Nachteile sind das geringe Probenvolumen ($\sim 0,001 \text{ mm}^3$) und mögliche nicht-hydrostatische Spannungen während Hochtemperaturexperimenten. Der prinzipielle Aufbau einer DAC ist in Abb. 3.3 gezeigt.

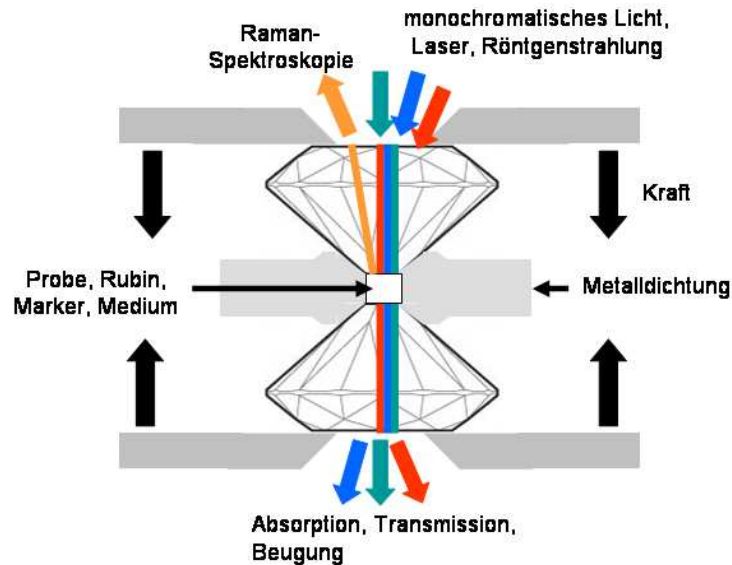


Abbildung 3.3: Prinzipieller Aufbau einer Diamantstempelzelle.

Das Probenvolumen in einer DAC wird eingegrenzt durch eine ringförmige Metall-dichtung (Gasket) - meist aus gehärtetem Stahl, Wolfram oder Rhenium - und den planparallel abgeschliffenen "Spitzen" der als Sekundärstempel dienenden Diamanten. Die eigentliche Probe befindet sich meist nicht in direktem Kontakt mit diesen Stempeln, sondern ist zusätzlich von einem Druckmedium umgeben. Zur besseren Druckführung, Lagerung der Diamanten und um das Druckmedium am Herausfließen zu hindern, wird oft eine vorverformte Dichtung verwendet.

Das Druckmedium muss in dem experimentell interessanten Druckbereich hydrostatisches Verhalten garantieren. Das bedeutet, es muss flüssig sein bzw. bleiben oder auch in festem Zustand über ein Fließvermögen verfügen, dass keine nennenswerten nicht-hydrostatischen Spannungen generiert. Üblicherweise werden organische Flüssigkeiten und Gemische (Methanol-Ethanol, Methanol-Ethanol-Wasser), Alkalisalze (NaCl, KBr) oder Inertgase (Ar, Ne) als Druckmedien verwendet.

Für den Druckaufbau gibt es verschiedene Möglichkeiten. Sind z. B. die Diamanten in ringförmigen Metallhalterungen gelagert, können diese durch einfaches Verschrauben aufeinander zu bewegt werden. Dieser Aufbau ist sehr einfach gehalten und kann deshalb in jedem Labor unter Verwendung handelsüblicher Werkzeuge eingesetzt werden. Allerdings ist darauf zu achten, die Schrauben gleichmäßig mit möglichst identischen Momenten zu beaufschlagen, um Spannungsgradienten zu vermeiden, die im schlimmsten Fall sogar Diamanten zerstören können. Die Verwendung von pneumatischen Membranen anstelle des vorher beschriebenen, rein mechanischen Aufbaus sorgt automatisch für einen gleichmäßigen und weniger zeitaufwändigen Druckaufbau. Der gravierende Nachteil ist natürlich der größere apparative Aufwand.

Die Druckkalibrierung geschieht üblicherweise - durch die optische Transparenz der Diamanten ermöglicht - über die druckabhängige Verschiebung der Rubinfluoreszenzlinien. Bis zu einem Druck von ca. 20 GPa ist diese linear mit einer Verschiebung von $0,365 \text{ nm} \cdot \text{GPa}^{-1}$. Über 20 GPa ist eine kleine positive Korrektur nötig^[51,52]. Eine Druckkalibrierung nach dieser Methode findet üblicherweise ex-situ statt, d. h. in diesem Fall außerhalb des Messaufbaus (z. B. Raman-Spektrometer oder Röntgen-Diffraktometer). Im Fall von *in-situ* Beugungsuntersuchungen bietet sich außerdem die Verwendung eines bereits kalibrierten Markers an. Verwendet werden hierfür üblicherweise NaCl, MgO, Au oder Pt, für die die Zustandsgleichungen sehr genau bekannt sind.

Zur Probenbeheizung existieren mehrere Möglichkeiten, die jede für sich wiederum Vor- und Nachteile hat. Z. B. können durch eine intern beheizte DAC noch Temperaturen bis ca. 2000 K erzielt werden. Allerdings muss die Probe (oder das Druckmedium) elektrisch leitend sein. Außerdem entstehen bei dieser Methode relativ große Temperaturgradienten innerhalb des Aufbaus. Bei Verwendung einer externen Widerstandsheizung wird zwar eine fast gleichmäßige Temperaturverteilung erreicht, es kommt aber auch zu einer thermischen Schwächung des gesamten experimentellen Aufbaus, die zu einer Beschränkung der experimentellen Drücke führt. Lasergeheizte Diamantstempelzellen sind frei von den vorher beschriebenen Einschränkungen bezüglich Temperatur und Druck. Experimentelle Parameter von über 100 GPa und 5000 K sind erreichbar. Der große Nachteil der Laserbeheizung ist allerdings der durch die Beschränkung des Volumens auftretende thermisch induzierte Druck. Sie machen eine *in-situ* stattfindende Kontrolle des Drucks notwendig.

3.3.3 Der Typ-6/8 Multianvilapparat

Beim Typ-6/8 Multianvilapparat sind an den beiden Stempeln einer hydraulischen Presse je drei Keile montiert. Diese Keile üben bei Annäherung der Stempel Druck auf das von ihnen eingeschlossene würfelförmige Volumen aus. Innerhalb dieses Volumens befinden sich die acht zu einem großen Würfel verbundenen ebenfalls würfelförmigen Sekundärstempel (Cubes). Diese bestehen üblicherweise aus Wolframkarbid (WC). Es gibt allerdings auch Konzepte, bei denen stattdessen Kuben entweder aus gehärtetem Stahl oder aber aus polykristallinen Sinterdiamanten verwendet werden. Die Ecken dieser Sekundärstempel sind gekürzt, so dass an deren Stelle gleichseitige Dreiecke vorliegen. Im Zentrum des montierten großen Würfels entsteht so ein oktaedrischer Hohlraum, in den die eigentliche Druckzelle für das Experiment eingebracht wird.

Es ist dabei zu beachten, dass der Oktaeder größer dimensioniert ist als der Hohlraum im Aufbau, so dass sich die Sekundärstempel nicht gegenseitig berühren und keine Schädigungen oder reibungsbedingte Druckverluste entstehen. Die zwangsläufig auftretenden Spalte zwischen den Würfeln machen eine Stabilisierung des Aufbaus von außen notwendig. Dazu reicht es aus, diesen mit Epoxidtafeln zu bekleben. Diese Tafeln ermöglichen zudem eine planparallele Ausrichtung der beklebten Würfelflächen. Weitere Vorteile der Lücken zwischen den WC-Kuben werden später im Text erläutert.

In einer moderneren Version des 6/8-Konzeptes sind Keile, über die der Druck auf die WC-Würfel übertragen wird, nicht mehr fest an den Stempeln der Presse montiert. Sie sind horizontal beweglich in einem ringförmigen Modul gelagert. Reibung an den Innenwänden dieses Aufbaus wird durch die Verwendung von Plastikfolien oder -laminierungen und Gleitmittel (Öl oder Teflonspray) verhindert^[53,54]. Eine Modellskizze dieses nach dem Konstrukteur *Walker* benannten Moduls ist in Abb. 3.4 dargestellt.

Die oktaedrische Druckzelle besteht aus porösem Magnesiumoxid (MgO-Oktaeder), dem Druckmedium, dem 5 % Cr_2O_3 zugesetzt wurden. Die so erreichte eutektische Zusammensetzung ermöglicht ein Fließen bei möglichst niedrigen Temperaturen (eutektische Temperatur $\approx 850^\circ\text{C}$). Ein Ausfließen des Druckmediums wird durch an die WC-Würfel geklebte Pyrophyllit-Dichtungen verhindert. In diesen Oktaeder wird eine Röhre aus - ebenfalls porösem - Zirkoniumdioxid eingefügt. Die geringe Wärmeleitfähigkeit von ZrO_2 verhindert einen unerwünscht hohen Wärmeverlust. In diesem ZrO_2 -Zylinder befindet sich die Probenheizung.

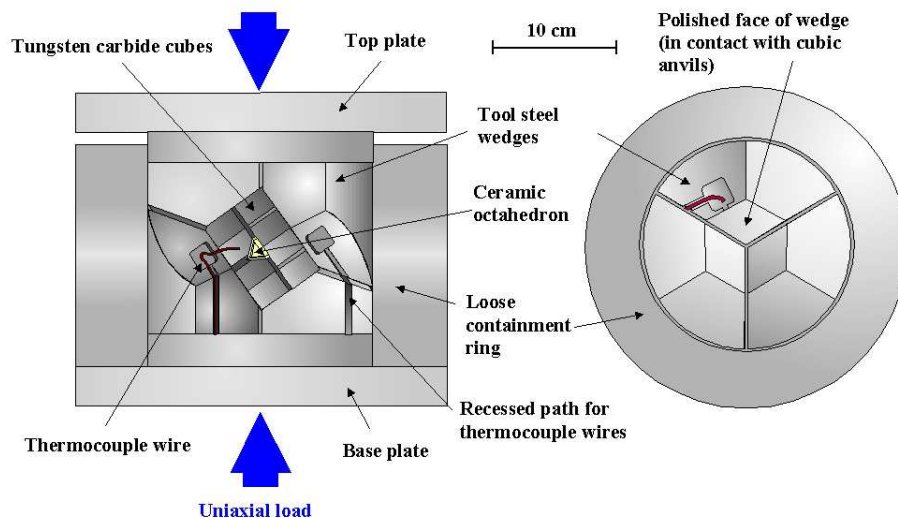


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Walker-Moduls mit WC-Stempeln, Probe und Thermoelement. Bildquelle: <http://www.esc.cam.ac.uk>

Außerdem besteht die Möglichkeit, die oktaedrischen Druckzellen selbst zu erzeugen. Zu diesem Zweck wird ein MgO-Schlicker zusammen mit Bindemittel angerührt und in eine Matrice gegeben. Nach dem Trocknen und Aushärten hat die Druckzelle ebenfalls die oktaedrische Form, ist allerdings an den Kanten mit zusätzlichen Stegen versehen. Diese Stege übernehmen hier die Rolle der Pyrophyllit-Dichtungen. Durch den Verzicht von Cr_2O_3 -Dotierung und Zirkoniumdioxid-Zylinder ergeben sich für diese in Eigenbau hergestellten Oktaeder größere Temperatur- und Druckgradienten. Die Beheizung der Probe basiert in jedem Fall auf elektrischer Widerstandsheizung. Es werden jedoch verschiedene Materialien als Heizleiter verwendet, die sowohl Auswirkungen auf die möglichen Maximaltemperaturen (und Drücke) haben, als auch unterschiedliche Konzeptionen der Heizelektrik voraussetzen. Heizelemente aus Graphit sind nur möglich, solange die Experimentalparameter keine Umwandlung in - nicht leitenden - Diamant begünstigen. Metallfolien (z. B. Re) sind durch eine mögliche Oxidation in der Langzeitstabilität und teilweise auch in der Maximaltemperatur eingeschränkt. Die Verwendung von Lanthanchromit bietet eine fast lineare Widerstandssteigerung mit der Temperatur. Außerdem sind auch bei Temperaturen von ca. 2000 °C lange andauernde Experimente möglich. Allerdings wird hier eine Heizspannung von 42 V anstelle von 6 V bei Graphit und Metallfolie benötigt. Für Lanthanchromit und Graphit ist eine zusätzliche Kontaktierung durch einen me-

tallischen Leiter, üblicherweise Molybdänplättchen, notwendig. Der Heizstrom wird durch Wolframkarbid-Würfel geleitet. Diese sind durch aufgeklebtes Teflonband und Pappe elektrisch voneinander isoliert. Leitung ist also nur durch die Probenheizung möglich.

Innerhalb des zylindrischen Heizelements wird zur elektrischen Isolation der Probe von der Heizspannung nochmals ein MgO-Zylinder eingesetzt. Erst in die Mitte dieses Zylinders wird die eigentliche Probe innerhalb einer verschlossenen Bornitrid- oder Metallkapsel (Pt, Re, Ta) platziert. Die beiden Enden des Zylinders werden von weiteren MgO-Einsätzen bzw. einem Thermoelement verschlossen. Die Leiter des Thermoelements werden zwischen Pappe und Teflonband durch die Würfel-lücken hindurch gelegt.

In Abb. 3.5 sind die verschiedenen Bauteile eines MgO-Oктаeders bzw. der Aufbau anhand einer technischen Zeichnung erklärt.

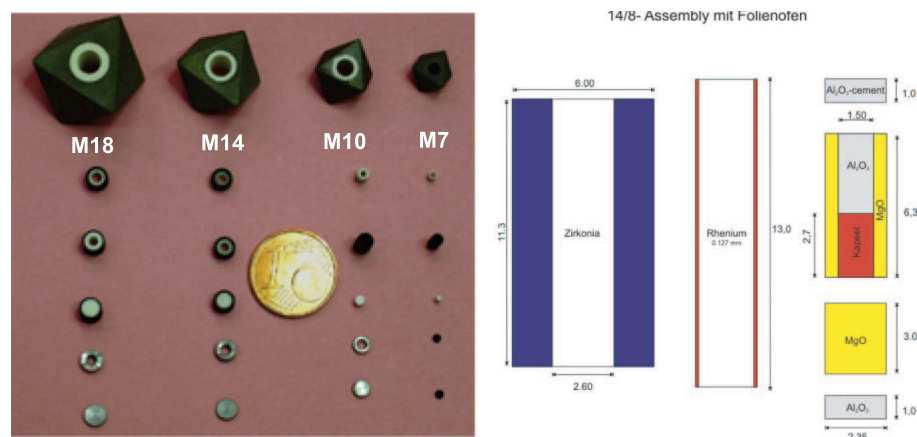


Abbildung 3.5: Aufbau einer oktaedrischen Druckzelle. Links sind einige Bauteile des gestuften Lanthanchromit-Aufbaus in verschiedenen Größen dargestellt. Der rechte Bildteil zeigt die technische Zeichnung eines Aufbaus mit Re-Widerstandsheizung.

Im linken Teil der Abbildung sind Oktaeder unterschiedlicher Größe zu sehen. Die unterschiedlichen Größen begrenzen, speziell in Abhängigkeit von der Kürzung der Ecken an den WC-Würfeln (truncated edge length, TEL), den erreichbaren Maximaldruck des gewählten Aufbaus. Umgekehrt wird dadurch auch das für einen bestimmten Druck mögliche maximale Probenvolumen eingeschränkt. Tabelle 3.2 zeigt eine Auswahl der gängigen Oktaedergößen - bezogen auf die Kantenlänge KL - mit den dazugehörigen Maximaldrücken.

Tabelle 3.2: Erreichbare Maximaldrücke in Abhängigkeit der verwendeten Oktaedergröße und der TEL. Bei Großpressen kann der Wert nochmals um bis zu 3-4 GPa erhöht werden.

Aufbau	KL [mm]	TEL [mm]	Maximaldruck [GPa]
18M	18	11	10
14M	14	8	15
10M	10	5	20
10/4	10	4	23
7/3	7	3	26

3.3.4 Dynamische Hochdruckmethoden

Diese Methoden beruhen auf der schockartigen Kompression und gleichzeitigen Erzeugung von Wärme durch den “Einschlag” eines Projektils auf die Probe. Druck und Hitze werden durch die Umwandlung der kinetischen Energie des Projektils beim Aufprall auf die Probe erzeugt. Je nach Aufbau der Druckkammer wird die dadurch generierte Schockwelle wiederholt auf die Probe reflektiert. Die Wahl der experimentellen Parameter erfolgt durch gezielte Einstellung von Masse und Geschwindigkeit des Projektils. Da diese Methoden nicht Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit waren und nur einmalig zur Anwendung kamen, wird für detaillierte Ausführungen auf die folgenden Quellen verwiesen^[55,56].

4 Präparativer Teil

Dieser Teil befasst sich mit den verschiedenen Syntheserouten, die zur Herstellung von Oxonitriden führen sollten. Sie wurden mit den jeweiligen Zirkoniumverbindungen auf ein mögliches Gelingen getestet und nur im Erfolgsfall mit den jeweiligen Hafniumverbindungen wiederholt.

4.1 Apparatur zur Darstellung der Prekursorverbindungen

Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, ist es für die Darstellung von Nitriden und Oxonitriden zwingend notwendig unter Sauerstoffausschluss und möglichst mit Ammoniak zu arbeiten. Zu diesem Zweck wurde eine Anlage zur Synthese der gewünschten Verbindungen mittels der Schlenk-Technik konstruiert. Die jeweiligen Edukte wurden dazu in Korundtiegel gefüllt und innerhalb eines gasdicht verschließbaren Quarzglaszylinders platziert. Um einen konstanten Druck während der Reaktion zu gewährleisten und gleichzeitig den Abtransport unerwünschter gasförmiger Reaktionsbeiprodukte zu ermöglichen, wurde unter dynamischer Atmosphäre synthetisiert. Dadurch bedingt wiesen die verwendeten Quarzgefäße je eine separate Gaszu- und -abführung auf. Um einen Sauerstoffeinbruch an der Auslassseite zu verhindern, wurde das aus dem Reaktionsraum strömende Gas durch zwei nachgeschaltete, seriell angeordnete und mit Paraffin oder wasserfreiem Silikonöl gefüllte Gaswaschflaschen geleitet. Auf der Einlassseite wurde das Gas vor Eintritt in den Reaktionsraum über Natriumhydroxid geleitet, um eventuell vorhandene Feuchtigkeit herauszufiltern. Einige der zur Darstellung der Prekursoren verwendeten Verbindungen wurden aufgrund ihrer Sensitivität gegenüber Feuchtigkeit oder Sauerstoff in einem schutzgasgefüllten Handschuhkasten aufbewahrt. Um diese Substanzen vor Kontamination zu schützen, war es notwendig, das Reaktionsgefäß ebenfalls unter inerter Atmosphäre zu befüllen. Für Synthesen mit diesen hygroskopischen oder leicht oxidieren-

den Verbindungen wurde deshalb eine Variation des Quarzglaszylinders verwendet, die aufgrund ihrer Abmessungen ein Ein- bzw. Ausschleusen ermöglichte. Die dadurch ebenfalls notwendige Veränderung der Strömungsbedingungen im Inneren des Reaktionsgefäßes führte in einigen Fällen zu einer nicht optimalen Ableitung von Reaktionsnebenprodukten. Die schematischen Darstellungen beider zur Anwendung gekommenen Aufbauten sind in Abb. 4.1 zu sehen.

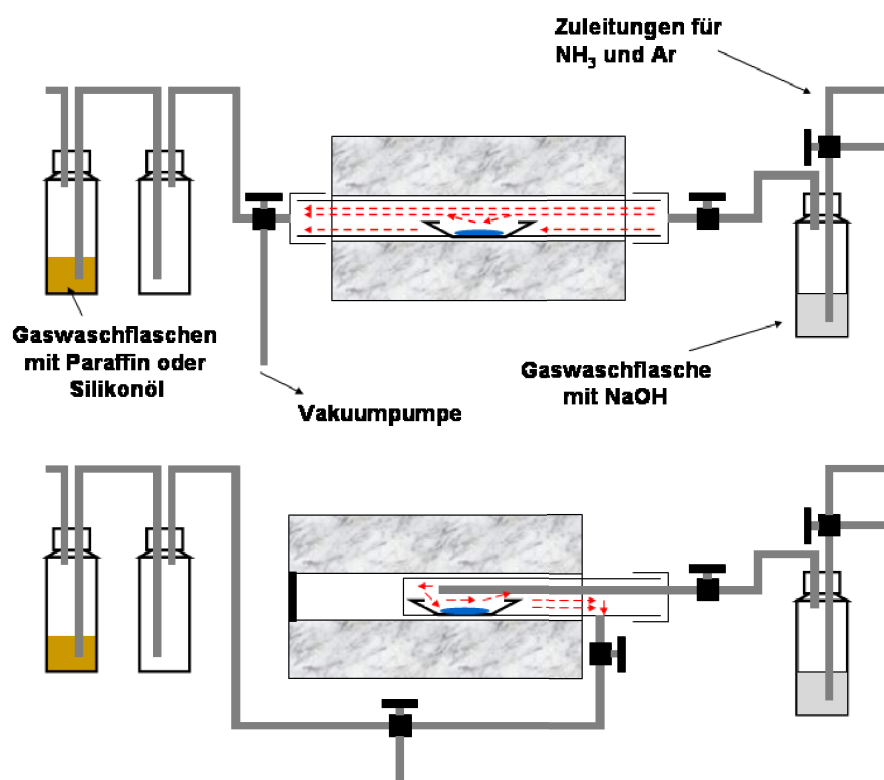


Abbildung 4.1: Der obere Teil der Abbildung zeigt den standardmäßig verwendeten Aufbau zur Synthese der angestrebten Nitride und Oxonitride. Unten ist die verkürzte, schleusengeeignete Version des Quarzglaszylinders abgebildet.

4.2 Synthese der Prekursorverbindungen

4.2.1 Festphasenreaktion

Nach der von Gilles^[12] beschriebenen Methode wurden Pulvermischungen aus monoklinem Zirkoniumoxid ($m\text{-ZrO}_2$, Baddeleyit-Struktur, siehe Anhang, Alfa Aesar) und Zirkoniummononitrid (ZrN , NaCl-Struktur, Aldrich) hergestellt. Unter der Annahme, dass das durch die Verwendung von ZrN anstelle von Zr_3N_4 entstehende Defizit an Stickstoff durch die Wahl einer geeigneten nitrierenden Reaktionsatmosphäre kompensiert werden kann, wurde das von Lerch^[18] publizierte Reaktionsphasendiagramm auf das in Abb. 4.2 gezeigte ternäre Zr-O-N Zustandsdiagramm übertragen. Auf diese Weise konnten die für die Synthese spezifischer Zirkoniumoxonitride notwendigen Anteile Oxid und (Mono)Nitrid berechnet werden (siehe Tab. 4.1).

Die jeweiligen Oxid-Nitrid-Gemische wurden unter einer Last von 1000 kN kaltisostatisch in ca. 1 cm durchmessende Pellets gepresst (Kaltisostatische Presse Weber KIP 100E, Maximaldruck 5 kbar, Kammerabmessung $d = 50$ mm, $L = 160$ mm). Die so hergestellten Grünkörper wurden bei Temperaturen zwischen 800 und 1150 °C mittels der Schlenk-Technik und des in Kapitel 4.1 beschriebenen Aufbaus unter Sauerstoffausschluss dynamischer Ammoniakatmosphäre (NH_3 5.0, Linde) ausgesetzt. Unter Verwendung dieser Synthesemethode konnten die angestrebten Oxonitridverbindungen erfolgreich synthetisiert werden. Eine phasenreine Darstellung ohne Rückstände der eingesetzten Edukte oder einer zusätzlichen zweiten Oxonitrid-Phase konnte trotzdem nicht erzielt werden. Tab. 4.2 zeigt die durch Röntgenpulverdiffraktometrie mit anschließender Phasenanalyse und Rietveldverfeinerung der Strukturmodelle gewonnenen Anteile der Reaktionsprodukte und residualen Edukte

Tabelle 4.1: Phasenanteile der Edukte in den Pulvermischungen. Zur Berechnung wurde die mittlere Zusammensetzung der Oxonitridphasen herangezogen. Das durch die Verwendung von Zirkoniummononitrid statt des benötigten Zr_3N_4 entstehende Stickstoffdefizit lässt sich aus dem Vergleich der Werte ZrN und Zr_3N_4 -äquivalent ersehen.

	Mol-% ZrO_2	Mol-% ZrN	Zr_3N_4 -äquivalent
γ	36,89	63,11	47,33
β	68,5	31,5	23,63

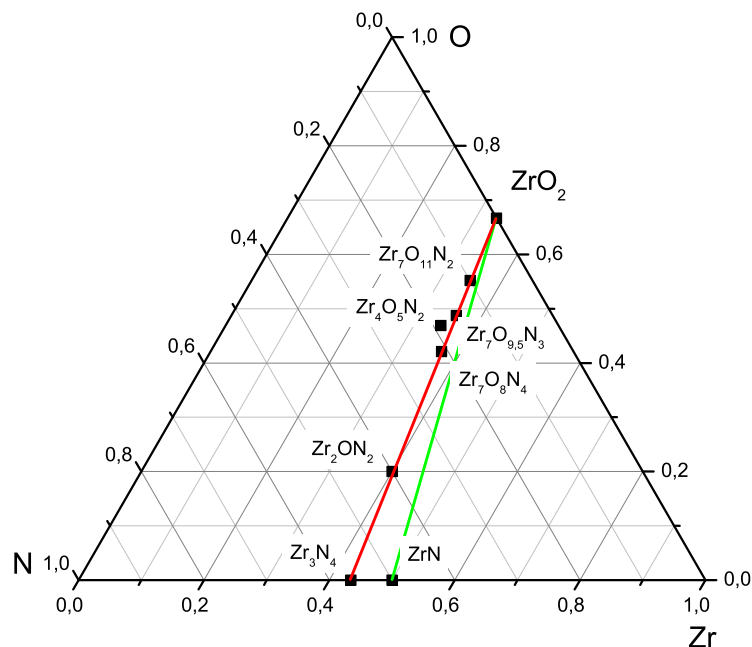


Abbildung 4.2: Ternäres Zustandsdiagramm des Systems Zr-O-N. Eingezeichnet ist das pseudobinäre System ZrO_2 – Zr_3N_4 mit den bekannten Oxonitriden, sowie ZrO_2 – ZrN , das zur Berechnung der zur Synthese benötigten Anteile an Oxid und Nitrid verwendet wurde.

innerhalb der jeweiligen Proben. Aufgrund der mangelnden Phasenreinheit wurde auf Hochdruckversuche mit den aus keramischen Mischpulvern dargestellten Verbindungen verzichtet. Lediglich Probe TL13-FKS wurde mit freundlicher Unterstützung von Dr. Toshimori Sekine für dynamische HP/HT-Versuche verwendet.

Tabelle 4.2: Aufstellung der über Festphasenreaktion aus Pulvergemengen gewonnenen Anteile an oxonitridischen Produkten und residualen Edukten.

Probe	T °C	t h	Fluss bpm	Zr ₂ ON ₂ mol-%	Zr ₇ O ₈ N ₄ mol-%	Zr ₇ O ₁₁ N ₂ mol-%	ZrN mol-%	m-ZrO ₂ mol-%
TL4-FKS	850	36	4	3,5	3,5	-	37	56
TL5-FKS	850	36	10-20	19,5	22,7	-	28,9	28,9
TL6-FKS	850	42	10-20	17,5	23,8	-	58,7	-
TL7-FKS	850	48	10-20	30,5	7,4	-	53,7	9,4
TL8-FKS	800	42	10-20	12,8	2,2	-	58,5	26,5
TL9-FKS	800	48	35-40	14,2	7,5	-	52,2	26,1
TL10-FKS	840	48	40-45	42,1	9,6	-	45,8	2,5
TL11-FKS	835	54	40-45	19,5	10	-	54,3	16,2
TL12-FKS	950	36	20-30	-	-	89,7	7,4	2,9
TL13-FKS	950	48	20-30	-	-	93	3,2	3,8
TL14-FKS	1100	18	20-30	7,7	-	55,2	11,4	25,7
TL14-2-FKS	1100	18	20-30	40,2	-	59,4	-	0,4
TL15-FKS	830	72	40-45	15,1	14,4	-	61	9,5

4.2.2 Ammonolyse von Metalloxidverbindungen

Die von Füglein und Lerch beschriebene Ammonolyse von Zirkoniumchlorid ZrCl_4 führt je nach Prozessführung zur Synthese von entweder kovalentem Zr_3N_4 oder von Zr_2ON_2 [18,19]. Als Reaktionsnebenprodukt entsteht bei dieser Reaktion Ammoniumchlorid, welches sublimiert im Gasstrom abtransportiert oder später durch Lösen in Wasser von dem erwünschten Produkt getrennt wird.

Um nun gezielt nur Oxonitride zu synthetisieren, wurden daher ähnliche, sauerstoffhaltige Verbindungen gesucht, die als Nebenprodukte ebenfalls leicht von dem gewünschten Produkt zu trennen sind. Gefunden wurden diese Eigenschaften bei Zirkoniumoxidchlorid (Zirkonylchlorid, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) und Zirkoniumoxidnitrat (Zirkonylnitrat, $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$). Zur Vorbereitung der Synthesen wurden beide unter Inertgas eingelagerten Verbindungen gemörsert und unter Schutzgasatmosphäre in die Reaktionsgefäße eingebracht. Nach dem Ausschleusen erfolgte bei Raumtemperatur ein Atmosphärenwechsel durch Spülen mit Ammoniakgas. Anschließend wurde unter konstantem NH_3 -Fluss mit einer Rate von 3-5 K pro Minute bis zum

Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur geheizt. Die Haltezeit bei dieser Temperatur betrug jeweils 10 h. Eine definierte Abkühlrate wurde nicht vorgegeben. Nach erfolgter Ammonolyse wurden die erhaltenen Produkte mittels Röntgenpulverdiffraktion auf ihre Phasenzusammensetzung untersucht. Die so gewonnenen Diffraktogramme sind in Abb. 4.3 und 4.4 gezeigt.

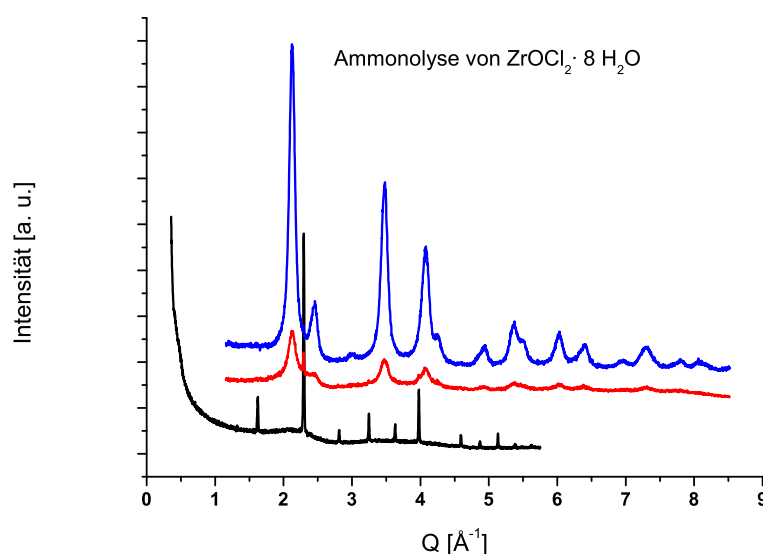


Abbildung 4.3: Durch die Ammonolyse von Zirkonylchlorid bei niedrigen Temperaturen (150 °C, schwarz) entsteht Ammoniumchlorid. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur über den Sublimationspunkt von NH_4Cl (338 °C) führt zu einer Verbindung mit der Struktur tetragonalen Zirkonoxids (350 °C, rot). Hinreichende Kristallisation zur eindeutigen Identifikation tritt erst bei 400 °C (blau) auf.

Beide Edukte führten nach Ammonolyse bei 350-400 °C zu einem einzelnen phasenreinen Produkt mit der Struktur tetragonalen Zirkoniumoxids ($P \frac{4_2}{n} m c$). Im Zusammenhang mit Oxonitriden ist diese Struktur bisher unbekannt. Aus diesem Grund waren weitere Analysen bezüglich des Stickstoffgehalts der Proben notwendig. Hierfür wurden diese mittels Heißgasextraktion (HGE) und Elektronenstrahl-Mikroanalyse (ESMA) untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen belegen, dass die Proben nahezu keinen Stickstoff enthalten. Abb. 4.5 zeigt Elementverteilungsaufnahmen im Vergleich. Die durch Elementaranalyse mittels HGE gewonnenen Werte

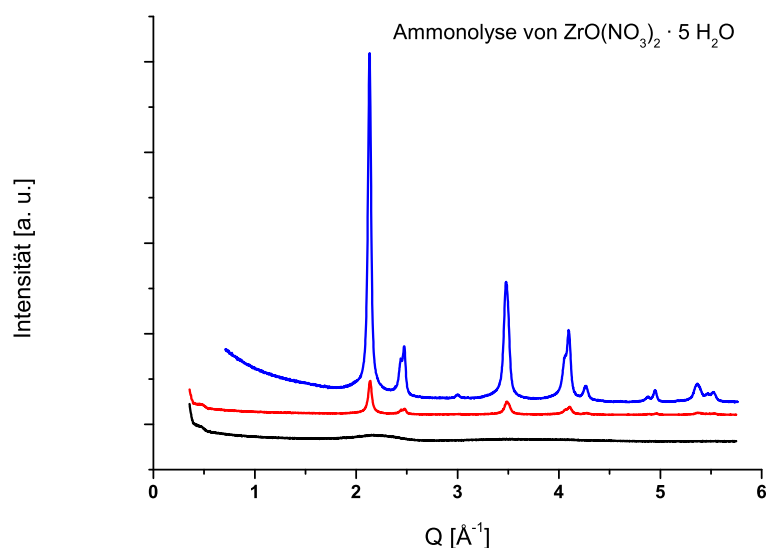


Abbildung 4.4: Nach der Ammonolyse von Zirkonylnitrat wurde bei niedrigeren Temperaturen (300 °C, schwarz) keine weitere kristalline Phase entdeckt. Bei Reaktionen ab ca. 350 °C (rot) treten erste Reflexe auf. Eine eindeutige Identifikation des Reaktionsproduktes als tetragonales Zirkonoxid ist erst bei Reaktionstemperaturen ab 400 °C (blau) möglich.

und die zugehörigen Fehler sind in Tabelle 4.3 gelistet.

Das Vorliegen der tetragonalen Zirkoniumoxid-Modifikation kann den vorliegenden Daten nach nicht durch Gitterverzerrungen resultierend aus dem Einbau von Stickstoff in die Oxidmatrix erklärt werden. Dagegen spricht auch, dass Stickstoffatome bzw. -ionen eine vergleichbare Größe besitzen. Ein anderer Effekt, der ebenfalls durch auftretende Gitterspannungen das beobachtete Verhalten erklären könnte, ist der Teilchengrößeneffekt. Die hohen Oberflächenspannungen mikro- oder nanoskaliger Kristallite sind in der Lage, die martensitische Phasenumwandlung zu monoklinem Zirkoniumoxid zu unterbinden. Die Teilchengröße konnte aus den bereits früher gezeigten Röntgenpulverdiffraktogrammen zu 17-19 nm bestimmt werden. Versuche, in denen der Teilchengrößeneffekt zur Stabilisierung von kubischem ZrO_2 beitrug, wurden bereits durch Sharma et al. in der Literatur beschrieben^[57]. Als verantwortlich für die vollständige Oxidation der Zirkonylverbindungen muss das eingelagerte Kristallwasser angenommen werden. Zwar existieren für die Reaktion

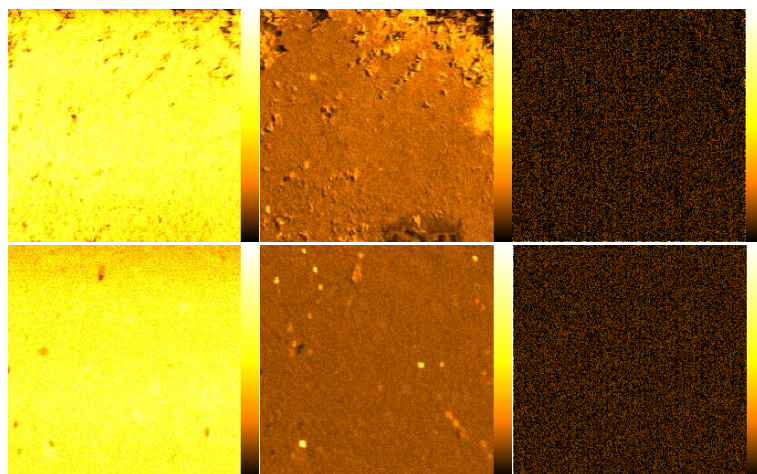


Abbildung 4.5: Abgebildet sind die Elementverteilungsaufnahmen der durch Ammonolyse von Zirkonylchlorid (oben) und Zirkonylnitrat (unten) gewonnenen Proben. Jeweils links ist die Zirkonium-, mittig die Sauerstoffverteilung zu sehen. Die Aufnahmen für die Stickstoffverteilung (rechts) zeigen nur statistisches Rauschen.

mit Ammoniak diesbezüglich keine speziellen Angaben, aber für das Erhitzen an Luft und HCl- bzw. HNO₃-haltiger Atmosphäre ist die Zersetzung zu Zirkoniumdioxid bekannt und beschrieben^[58]. Mit dem durch Ammonolyse aus Zirkonylverbindungen tetragonalen ZrO₂ wurden aufgrund mangelnden Stickstoffgehaltes keine Hochdruckexperimente durchgeführt. Es fand jedoch in Zusammenhang mit der Bestimmung der Bandlücke der verschiedenen Phasen des Systems ZrO₂–Zr₃N₄ mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie experimentelle Verwendung.

Weitere Ammonolysen wurden mit Zirkoniummethoxid (Zr(OC₂H₅)₄, ZrOEt, Alfa Aesar) als Vertreter kristallwasserfreier Metalloxidverbindungen durchgeführt. Auch bei diesen Reaktionen konnte bei Temperaturen bis 700 °C hauptsächlich die Bildung von tetragonalem ZrO₂ beobachtet werden. Als Sekundärphase wurde monoklines ZrO₂ in geringen Mengen gefunden. Exemplarisch dargestellt ist in Abb. 4.6 das Röntgenpulverdiffraktogramm der durch Reaktion bei 700 °C erhaltenen Probe. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass durch die Ammonolyse von Metalloxidverbindungen keine Bildung von Oxonitriden eintritt. Da ab ca. 800 °C das ehemals durch den Teilchengrößeneffekt in den Hochtemperaturmodifikationen stabilisierte Zirkoniumoxid wieder die Baddeleyit-Struktur annimmt^[57], wurde für Syntheseveruche oberhalb dieser Temperatur direkt monoklines ZrO₂ verwendet.

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Heißgasextraktions-Untersuchungen. Die große relative Standardabweichung verdeutlicht die Unsicherheit der Messergebnisse bezüglich des Stickstoffs.

	Zirkonylchlorid		Zirkonylnitrat	
	O	N	O	N
Masseanteil, gemittelt [-]	0,22	0,013	0,26	0,018
Standardabweichung [-]	0,003	0,002	0,005	0,004
rel. Standardabw. [%]	1,4	15,3	2,0	20,2

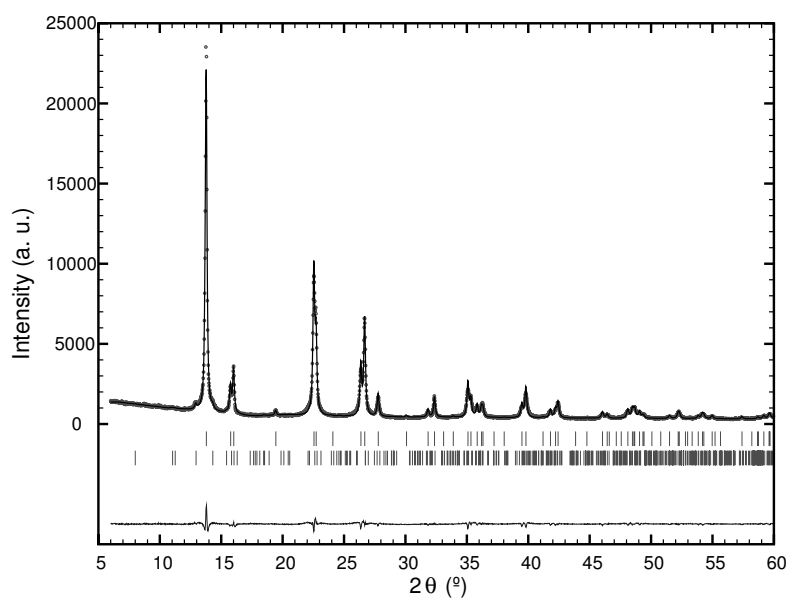


Abbildung 4.6: Diffraktogramm der bei 700 °C ammonolysierten ZrOEt-Probe. Es entstanden ca. 3 % m-ZrO₂ zusätzlich zu der Hauptphase (97 %) t-ZrO₂. Mo K_{α1}-Strahlung

4.2.3 Synthese der β' -Oxonitride

Monoklines Zirkonium- bzw. Hafniumoxid ($m\text{-ZrO}_2$, $m\text{-HfO}_2$, Baddeleyit-Struktur, Alfa Aesar) wurde an Luft gemörsert und fein verteilt in einen Aluminiumoxidtiegel gegeben. Dieser wurde ebenfalls an Luft in dem als Reaktionsgefäß dienenden Quarzglasrohr platziert. Dem Aufbau aus Kapitel 4.1 folgend wurde der gasdicht verschlossene Reaktionsraum mehrmals evakuiert und mit Argon geflutet, bevor endgültig eine strömende Ammoniakatmosphäre eingestellt wurde. Bereits bei Reaktionstemperaturen von 800 °C für 12 Stunden konnte durch Überprüfung des Produktes mittels Röntgenpulverdiffraktion der Einbau von Stickstoff in die Oxidmatrix durch die Bildung zusätzlicher, für die jeweiligen Oxonitride charakteristischer Reflexe beobachtet werden. Wegen des noch geringen Umsatzes konnte jedoch noch nicht eindeutig zwischen den möglichen Oxonitridphasen unterschieden werden. Sukzessive Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 1150 °C steigerte den Umsatz. Zu langes Auslagern bei dieser Temperatur führte wiederum zu einer Verringerung des Oxonitridgehaltes und zur Bildung von Zirkoniummononitrid, vermutlich durch die Erzeugung einer sogenannten Kern-Schale-Struktur. Durch das wiederholte Auslagern im Ammoniakstrom mit nachfolgendem Mörsern der Probe wurde die Bildung einer vollständig nitridierten Schicht um einen Oxidkern verhindert. Unter Anwendung dieses iterativen Prozesses war die Synthese nahezu phasenreiner Oxonitride möglich.

Nach Lerch ist nicht allein die chemische Zusammensetzung, sondern auch die Abkühlrate bei der Synthese verantwortlich für die endgültig ausgebildete Struktur der β -Typ-Phasen^[26]. Des weiteren ist aufgrund schwacher Überstrukturreflexe und teilweise großer Gitterkonstanten eine eindeutige Identifikation der β -Typ-Oxonitride allein durch Röntgenpulverdiffraktion mit anschließender Rietveldverfeinerung des Strukturmodells nicht möglich. Daher wurden die dargestellten Proben zur Strukturbestimmung zusätzlich (transmissions)elektronenmikroskopisch untersucht.

Durch die Kombination beider Methoden konnten die durch Ammonolyse der Metalloxide hergestellten Produkte als $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ bzw. $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ identifiziert werden. Beide Verbindungen wurden als Objekt bzw. Ausgangsmaterial weiterführender Untersuchungen und Experimente verwendet. Die Abbildungen 4.7 und 4.8 zeigen die Diffraktogramme der endgültig erhaltenen Proben. Charakteristische Beugungsbilder der TEM-Untersuchungen sind in Abb. 4.9 dargestellt.

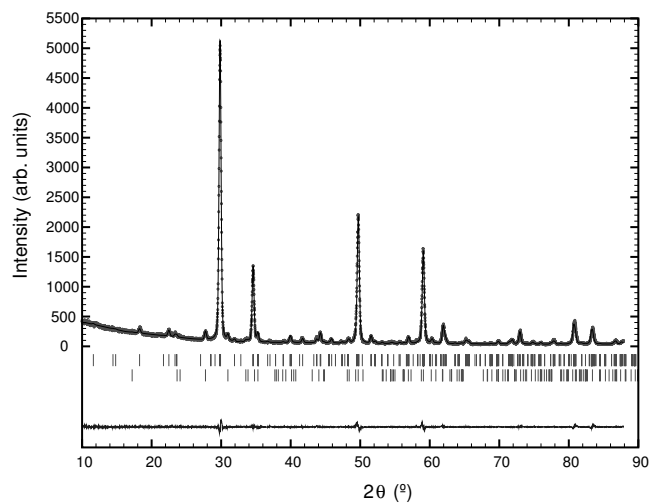


Abbildung 4.7: Röntgenpulverdiffraktogramm von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ nach iterativer Ammonolyse von monoklinem ZrO_2 . Als Sekundärphase sind ca. 3,5 % m- ZrO_2 enthalten.
Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung

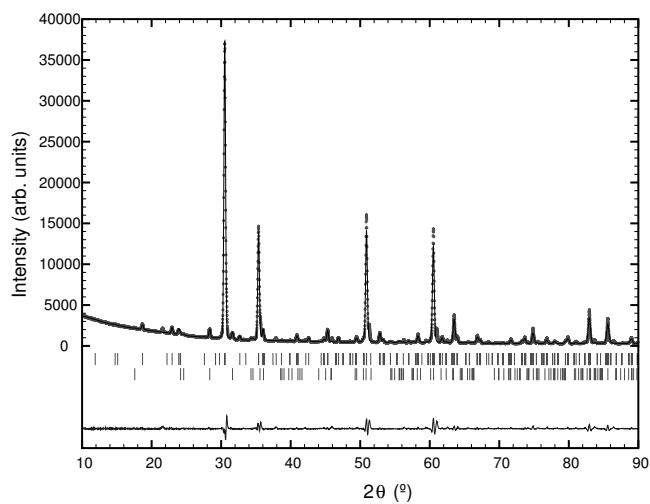


Abbildung 4.8: Röntgenpulverdiffraktogramm nach abgeschlossener Ammonolyse von Hafniumdioxid. Neben $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ sind ca. 3 % residuales m- HfO_2 enthalten.
Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung

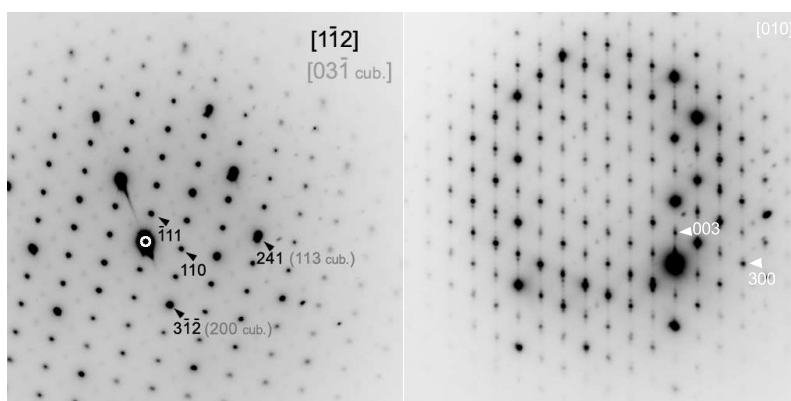


Abbildung 4.9: TEM-Beugungsbilder der dargestellten Oxonitride. Der linke Teil zeigt eine Aufnahme der Zone $[1\bar{1}2]$ des β' -Zirkoniumoxonitrids. Die zusätzliche Indizierung verdeutlicht die Abstammung der Struktur von der des kubischen ZrO_2 . Im rechten Teil ist eine Aufnahme der Zone $[0\bar{1}0]$ der strukturäquivalenten Hafniumverbindung abgebildet.

Ergänzend sollte hier erwähnt werden, dass im vorliegenden Fall die Synthese der jeweiligen β' -Phasen entgegen der Aussage von Lerch^[29] ohne die Dotierung mit Magnesiumoxid gelang.

4.2.4 Synthese der γ -Oxonitride

Wird bei der Ammonolyse von Metallhalogeniden (ZrCl_4 , HfCl_4) nicht mit vollständig trockenem Ammoniakgas gearbeitet, kann statt des kovalenten Metallnitrids M_3N_4 die in der Bixbyit-Struktur kristallisierende γ -Phase der Oxonitride (M_2ON_2) entstehen. Eine exakte Synthesevorschrift existiert nicht und auch eine erfolgreiche Synthese ist nicht immer reproduzierbar^[59]. Im Rahmen der mit dieser Methode durchgeführten Reaktionen gelang einmalig die Synthese von Zr_2ON_2 . Die Darstellung von Hf_2ON_2 durch identische Vorgehensweise konnte nicht realisiert werden. Auch eine von Clarke beschriebene Synthese der Bixbyit-Phasen durch die Ammonolyse der Metalloxide bei 950°C war nicht erfolgreich und kann hier nicht bestätigt werden^[17]. Das erzeugte Zr_2ON_2 fand trotz des hohen Fremdphasenanteils von ca. 14 % ZrN weitere Anwendung als Ausgangsmaterial für Hochdruckversuche sowie als Objekt weiterer Untersuchungen. Abb. 4.10 zeigt das zur Phasenanalyse und Strukturbestimmung verwendete Röntgenpulverdiffraktogramm.

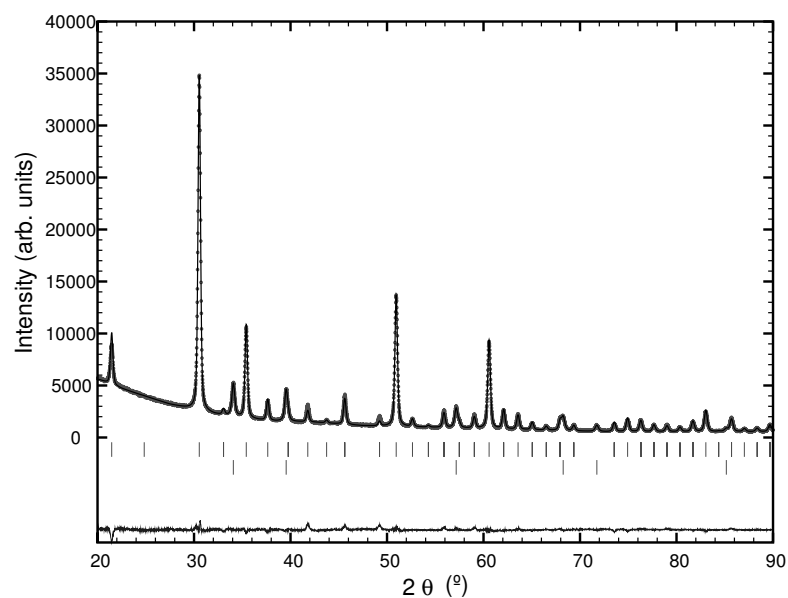


Abbildung 4.10: Röntgenpulverdiffraktogramm von Zr_2ON_2 . Als Zweitphase sind ca. 14 % ZrN enthalten.
Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung

5 Hochdruck- Hochtemperaturverhalten der Oxonitride des Zirkoniums

Neben der Diskussion des Materialverhaltens bei hohen Drücken und hohen Temperaturen behandelt dieses Kapitel auch die elektronischen Eigenschaften der Zr-Oxonitride. Sie werden in einem eigenen Abschnitt mit denjenigen der Oxide und Nitride verglichen.

5.1 DAC-Experimente mit $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$

Wie bereits in Kapitel 3.3.2 beschrieben, sind in Diamantstempelzellen *in-situ* Experimente unter Druck möglich. Dabei wird durch Ramanspektroskopie oder Röntgenbeugung das Verhalten des zu untersuchenden Materials ermittelt. Kompression oder druckabhängige Phasenübergänge verursachen eine Verschiebung der Raman-Banden oder der Reflexlagen bzw. das Erscheinen neuer oder Verschwinden vorhandener Raman-Linien oder Röntgenreflexe. Bevor diese Untersuchungen stattfinden können, ist es also notwendig zu bestimmen, ob mit der gewünschten Methode ein ausreichend klares Signal zu detektieren ist. Es ist zu berücksichtigen, dass die Diamantstempel zwar als transparent gelten, aber auch Absorption und/oder Streuung und Beugung durch Druckmedium, Dichtung, Rubin- und Metallmarker auftreten. Dies kann zu einer deutlichen Verschlechterung des Signal-Untergrund-Verhältnisses führen und eine Auswertung der experimentellen Daten erschweren oder sogar unmöglich machen. Da bereits im Anschluss an die Synthesen die Produkte mittels Röntgenpulverbeugung bestimmt wurden, soll hier nochmals auf Abb. 4.7 verwiesen werden. Das dort ersichtliche Verhältnis zwischen Untergrund und Reflexen deutet auf geringe materialspezifische Absorption der Röntgenstrahlung hin und lässt kla-

re *in-situ* Daten erwarten. Analog dazu wurde in Vorabuntersuchungen bestimmt, ob das vorliegende $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ intensive und eindeutige Raman-Linien zeigt. In Abb. 5.1 sind die aufgenommenen Raman-Spektren mit Anregungswellenlängen von 633 nm bzw. 488 nm zu sehen. Zum Vergleich ist auch ein Spektrum von monoklinem ZrO_2 (Anregung bei 633 nm) abgebildet. Anhand dieser Graphik wird deutlich, dass aus Messungen in einer DAC keine verwertbaren Daten zu erwarten sind. Aus diesem Grund wurden zur Bestimmung eventuell auftretender Phasenübergänge und des Bulk-Moduls des β' -Zirkoniumoxonitrids lediglich *in-situ* Röntgenpulverbeugungs-experimente durchgeführt.

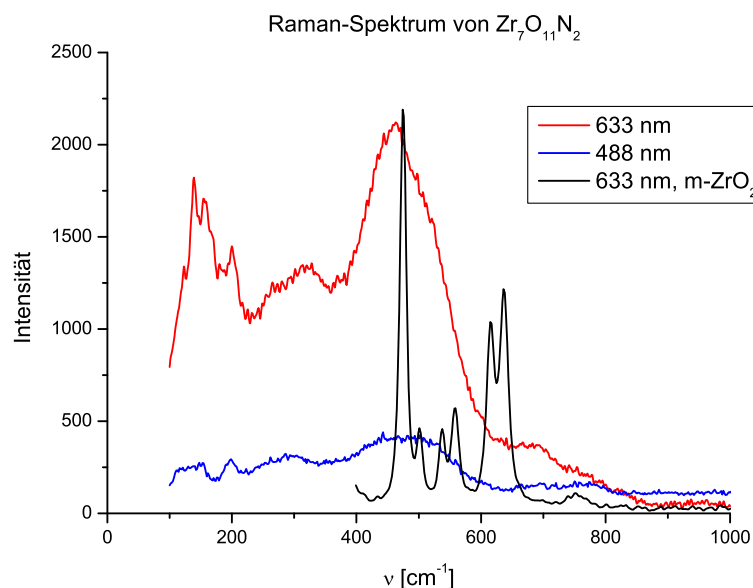


Abbildung 5.1: Raman-Spektrum von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$, aufgenommen mit verschiedenen Anregungswellenlängen. Die im Gegensatz zum Spektrum von m-ZrO_2 vergleichsweise schlechte Datenqualität spricht gegen *in-situ* Raman-Spektroskopie während der Kompression.

Die Kompressionsexperimente wurden am Bayerischen Geoinstitut unter der Leitung von Dr. Leonid Dubrovinsky bei Zimmertemperatur in einer *four-pin-type* Diamantstempelzelle durchgeführt. Die Stempelspitzen besaßen einen Durchmesser von $300\ \mu\text{m}$. Die verwendete Re-Dichtung wurde bereits vor den Experimenten auf eine Dicke von $30\ \mu\text{m}$ vorverdichtet. In dem experimentellen Aufbau wurden die Diamanten auf ebenfalls röntgentransparente Sockel aus kubischem Bornitrid montiert.

Als Druckmedium wurde ein 16:4:1 Methanol-Ethanol-Wasser-Gemisch zu der Probe gegeben. Die Druckbestimmung erfolgte sowohl über die Verschiebung der Rubin-fluoreszenzlinie als auch mittels Goldmarker. Das System zur Aufnahme der Röntgenpulverdiffraktogramme bestand aus einer RIGAKU FR-D high brilliance Quelle, OSMIC Inc. Confocal Max-Flux-Optiken und einem SMART APEX 4K CCD Flächendetektor. Die FR-D Mo-Drehanode arbeitete mit Leistungen bis zu 3.3 kW und sowohl $\text{K}_{\alpha 1}$ - als auch $\text{K}_{\alpha 2}$ -Strahlung wurden für die Diffraction verwendet. Durch den Aufbau der Diamantstempelzelle bedingt war der messbare Winkelbereich auf 5° - 35° 2θ limitiert. Die bei den verschiedenen Drücken aufgenommenen Diffraktogramme sind in Abb. 5.2 als Wasserfall-Diagramm dargestellt.

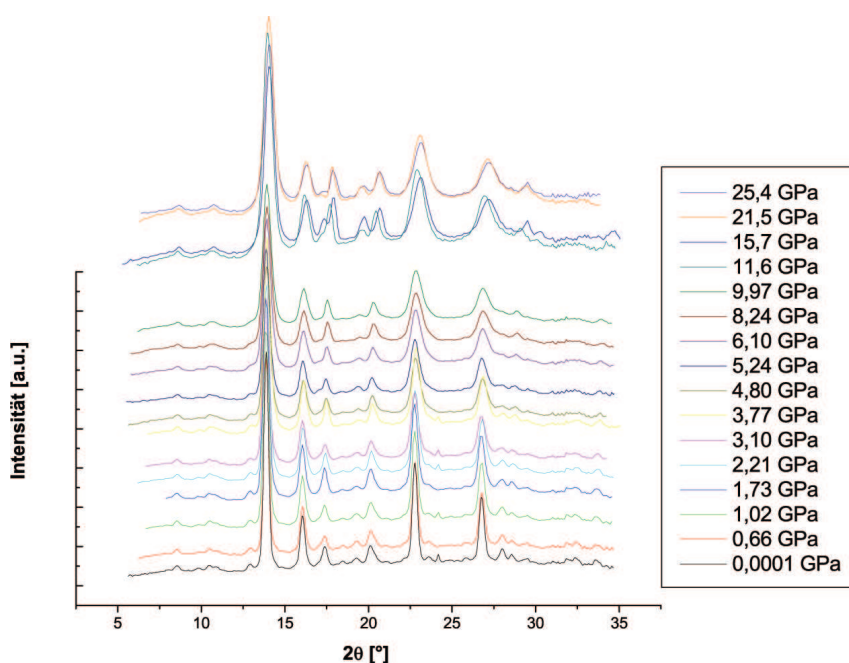


Abbildung 5.2: *In-situ* Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ unter Kompression. Durch Rietveldverfeinerung konnten aus den Beugungsexperimenten druckabhängige Werte für Gitterparameter und Elementarzellenvolumina bestimmt werden.

Mittels Rietveldverfeinerung des Strukturmodells, beispielhaft dargestellt durch Abb. 5.3, konnten aus diesen Röntgenpulverdiffraktogrammen druckabhängige Daten bezüglich Gitterparameter und Elementarzellenvolumina gewonnen werden.

Aus der graphischen Darstellung dieser Daten in Abb. 5.4 wird ab ca. 10 GPa eine Unstetigkeit im Kompressionsverlauf ersichtlich. Solche Unstetigkeiten sind normalerweise ein Hinweis auf ein - eventuell aufgrund eines Phasenübergangs - nicht mehr

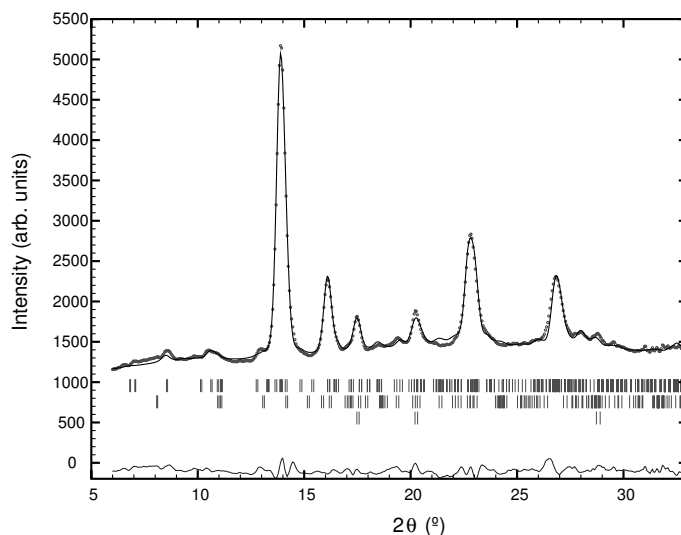


Abbildung 5.3: Beispielhaft dargestellt ist das Pulverdiffraktogramm bei 4,8 GPa zusammen mit dem verfeinerten Strukturmodell.

Mo $K_{\alpha 1}$ + $K_{\alpha 2}$ -Strahlung

korrektes Strukturmodell. Im vorliegenden Fall unterliegt aber nicht die untersuchte Probe einer Transformation, sondern das Druckmedium. Methanol-Ethanol-Wasser-Gemische verfestigen sich, je nach Mischungsverhältnis, zwischen 10 und 17 GPa. Während dieser Verfestigung sind keine hydrostatischen Bedingungen mehr gegeben und es kommt zur Ausbildung von Druckgradienten. Die in diesem Bereich gewonnenen Daten müssen also als fehlerhaft betrachtet werden. Nach abgeschlossener Verfestigung sind diese lokalen Druckunterschiede weniger stark ausgeprägt. Die Volumendaten bei 21,5 und 25,4 GPa könnten somit den tatsächlichen Kompressionsverlauf wiedergeben.

Ab ca. 10 GPa fällt außerdem die Ausbildung zweier zusätzlicher Reflexe im Beugungsdiagramm auf. Sie konnten darauf zurückgeführt werden, dass unter Kompression die Re-Dichtung (Gasket) teilweise in den Röntgenstrahl eintritt. Die sichtbaren Reflexe stammen von Beugung an den Re-[100] und Re-[101] Netzebenen

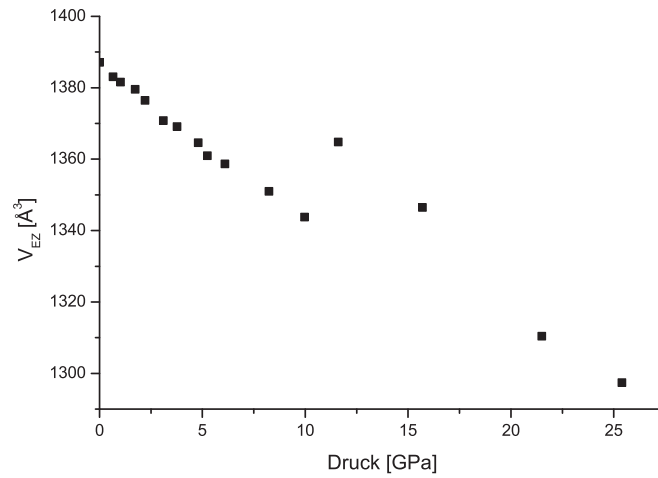


Abbildung 5.4: Auftragung des Elementarzellenvolumens von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ gegen den Druck. Die Unstetigkeit im Kompressionsverlauf bei 12 GPa rührt von Druckgradienten aufgrund der Verfestigung des Druckmediums zwischen 10 und 17 GPa.

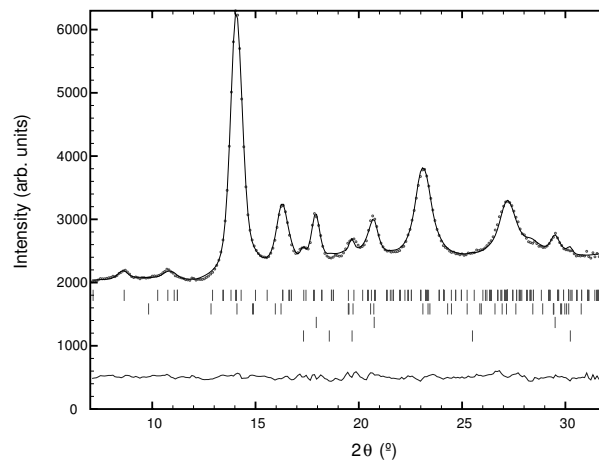


Abbildung 5.5: Ab ca. 10 GPa werden Zusatzreflexe im Diffraktogramm sichtbar. Sie werden verursacht durch das Re-Gasket, das bei Kompression teilweise in den Röntgenstrahl eintritt.

Mo $K_{\alpha 1}$ + $K_{\alpha 2}$ -Strahlung

Mit den gewonnenen Druck-Volumen-Daten wurden durch eine Anpassung der Birch-Murnaghan-EoS 3. Ordnung (siehe Kap. 3.1.5) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least-squares) neben dem Standardvolumen V_0 auch das Kompressionsmodul K_0 und dessen erste Ableitung nach dem Druck K'_0 bestimmt. Für den gesichert interpretierbaren Druckbereich bis ca. 10 GPa ergeben sich dadurch Werte von:

$$V_{0,EZ} = 1387,3 \text{ \AA}^3 \quad K_0 = 253,7 \text{ GPa} \quad K'_0 = 14,1 \quad (EoS1)$$

Bei zusätzlicher Berücksichtigung der Datenpunkte bei 21,5 und 25,4 GPa ändern sich diese Werte auf:

$$V_{0,EZ} = 1386,8 \text{ \AA}^3 \quad K_0 = 268 \text{ GPa} \quad K'_0 = 11,8 \quad (EoS2)$$

Die grafische Darstellung der experimentellen Daten und der durch die jeweiligen Zustandsgleichungen berechneten Werte ist in Abb. 5.6 gezeigt. χ^2 betrug für die jeweiligen *least-squares* Anpassungen 0,2889 bzw. 0,9545.

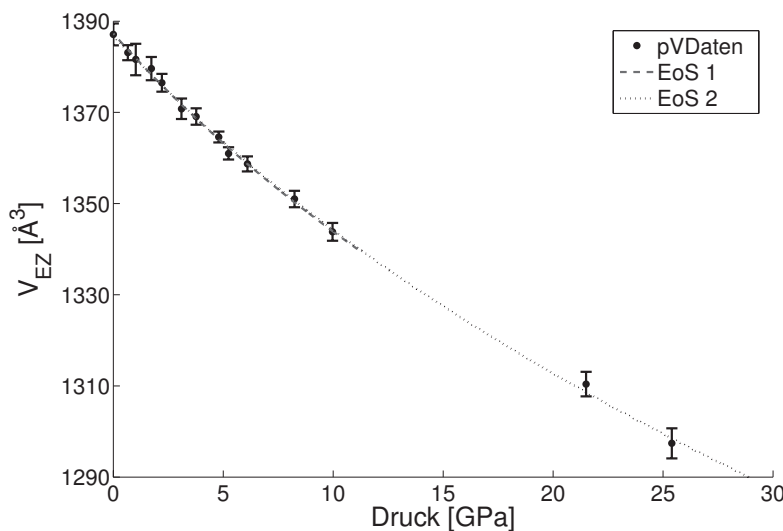


Abbildung 5.6: In diesem Diagramm sind die Druck-Volumen-Daten von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ im Vergleich mit den errechneten Zustandsgleichungen dargestellt. Mit EoS 1 ist die Zustandsgleichung aus den Werten bis 10 GPa bezeichnet. EoS 2 steht für die Zustandsgleichung inklusive der Werte bei 21,5 und 25,4 GPa.

Das erhaltene Kompressionsmodul von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ liegt bei einem ähnlich hohen bzw. fast identischen Wert wie bei der kubischen Modifikation von ZrO_2 . Auch hier zeigt sich die strukturelle Verwandtschaft der beiden Verbindungen. Mit über 250 GPa übertrifft das Oxonitrid außerdem einige der bereits bekannten Hochdruckmodifikationen in den Systemen Zr–O und Zr–N (siehe Tabelle 5.1).

Tabelle 5.1: Vergleich der experimentell bestimmten Kompressionsmoduln von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ und bekannten Verbindungen aus den Systemen Zr–O und Zr–N. Die mit ! markierten Werte entstammen ab-initio-Rechnungen und basieren auf der Annahme einer falschen Koordinationszahl für Zr.

Verbindung	RG	K_0 [GPa]	K'_0 [-]	Quelle
$\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	R $\bar{3}$	253,7	14,1	
$\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	R $\bar{3}$	268	11,8	
c- ZrO_2	F m $\bar{3}$ m	267	4,42	[60,61]
m- ZrO_2	P $\frac{2_1}{c}$	212	8	[62]
m- ZrO_2	P $\frac{2_1}{c}$	157	2,38	[60,61]
t- ZrO_2	P $\frac{4_2}{m}$ m c	200	6,25	[60]
t- ZrO_2	P $\frac{4_2}{m}$ m c	172	8,5	[63]
oI- ZrO_2	P b c a	243	7	[62]
oI- ZrO_2	P b c a	272 !	4,63 !	[60,61]
oII- ZrO_2	P n a m	332	2,3	[64]
oII- ZrO_2	P n a m	278	3,7	[65]
oII- ZrO_2	P n a m	305	4,68	[60,61]
oII- ZrO_2	P n a m	444	1	[62]
ZrN	F m $\bar{3}$ m	248	4	[66]
c- Zr_3N_4	I $\bar{4}$ 3 d	250	4	[8]
c- $\text{Zr}_{2,86}(\text{N}_{0,88}\text{O}_{0,12})_4$	I $\bar{4}$ 3 d	219	4,4	[67]

Zu Tabelle 5.1 ist anzumerken, dass den von Dewhurst und Lowther berechneten Werten für die erste Hochdruckmodifikation von ZrO_2 ein fehlerhaftes Modell zugrunde lag. Die Berechnungen basieren auf der Brookit-(TiO_2)-Struktur (s. Anhang), die zwar dieselbe Raumgruppe aufweist, in der die Kationen aber achtfach koordiniert sind. In der tatsächlichen Struktur von oI- ZrO_2 dagegen ist das Zirkonium aber lediglich siebenfach koordiniert.

Neben den hohen Werten für das Bulkmodul weist $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ auch auffallend hohe Werte für K'_0 auf. In der Literatur sind Äußerungen sehr verbreitet, nach denen diese Werte für energetische Rechnungen nur im Bereich von ca. 3,8 - 8 sinnvolle Potentiale liefern. Auch dann seien diese noch fragwürdig, da von Birch^[38] nur ein Wertebereich von 4 - 5 prognostiziert wird. Darüber wird oft vergessen, dass sich Birchs Arbeit nur auf kubische Systeme bezog. Eine konkrete Herleitung für nicht kubische Systeme wurde nicht vorgenommen. Da diese Systeme aber wiederum Real-effekte wie z. B. anisotrope Kompression entlang einer Vorzugsrichtung aufweisen können, muss für sie auch eine veränderte Verfestigung in Betracht gezogen werden. Bereits am Beispiel tetragonalen Zirkoniumoxids mit einem K'_0 bis zu 8,5 wird dies deutlich. Aufgrund der Struktur von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$, mit einem ausgeprägten Aspektverhältnis der Gitterkonstanten c zu a in der hexagonalen Aufstellung, ist eine anisotrope Kompression denkbar.

5.1.1 Anisotrope Kompression von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$

Aus den *in-situ* aufgenommenen Röntgenpulverdaten gehen auch die Gitterparameter hervor. Die Auftragung der einzelnen Gitterkonstanten sowie des Aspektverhältnisses gegen den Druck in Abb. 5.7 zeigt die ausgeprägte Anisotropie der Kompression bei $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$. Bis zu einem Druck von ca. 6 GPa wird diese durch die Verringerung in c -Richtung ($=[001]$) dominiert. Die Gitterkonstante a bleibt nahezu unverändert. Erst ab 6 GPa beginnt auch die Kompression in $[100]$ -Richtung. Bei genauer Betrachtung fällt nun auf, dass sich ab diesem Punkt das Verhältnis der Gitterkonstanten zueinander nicht mehr verändert und das Aspektverhältnis konstant bleibt. Dies ist wiederum ein Zeichen für nun vorherrschendes isotropes Verhalten.

Eine mögliche Erklärung sowohl für die anisotrope Kompression als auch für den abrupten Übergang zu isotroper Kompression ist wiederum in der Struktur von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ zu suchen. Wie bereits in Kap. 2.2.2 erwähnt wurde, ordnen die durch die Dotierung mit Stickstoff erzeugten Leerstellen entlang der hexagonalen $[001]$ -Richtung und damit genau entlang der bevorzugten Kompressionsrichtung. Wie bei einem Blick auf Abb. 5.8 deutlich zu sehen ist, entstehen dadurch längs der c -Richtung Bereiche ohne Kation-Anion-Bindung. In diesen Bereichen ist über ein Drittel der Elementarzellenlänge kein Widerstand gegen Kompression aufgrund parallel verlaufender Bindungen zu erwarten. Lediglich vektorielle Beiträge anders orientierter Bindungen sind vorhanden.

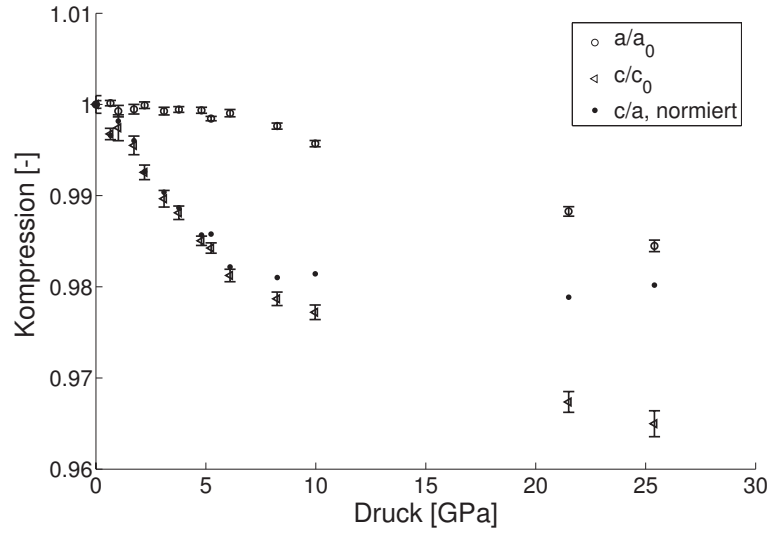


Abbildung 5.7: Das Kompressionsverhalten von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ wird bis zu einem Grenzdruck von ca. 6 GPa von der bevorzugten Verringerung der Gitterkonstanten c bestimmt und ist stark anisotrop. Ab diesem Druck beginnt auch die Verkleinerung in a -Richtung. Es findet ein abrupter Übergang zu isotroper Kompression statt.

Da diese bindungslosen Bereiche in der Elementarzelle aber nicht auf einer Ebene liegen, kann nicht von einer gleichmäßigen Veränderung des Abstands zweier paralleler Netzebenen ausgegangen werden. Vielmehr muss speziell an den Leerräumen von einer lokal auf die umgebenden Atome begrenzten Änderung der Bindungswinkel ausgegangen werden. Wie in Kap. 3.1.3 unter Punkt 1 und 2 aufgeführt ist, entsprechen gewinkelte Bindungen zwischen Anion–Kation–Anion (AKA) bzw. Kation–Anion–Kation (KAK) Bindungen solchen mit kleiner Kraftkonstante. Unter Druck erfahren sie die größte Änderung. Dies hat mehrere strukturelle Konsequenzen.

1. Die Kompression erfolgt zuerst an den schwachen Bindungen, also in diesem Fall entlang $[001]$ -Richtung. Genau dieses Verhalten wird beobachtet.
2. Die Kompression entlang der schwachen Bindungen entspricht einer Verzerrung innerhalb der Koordinationspolyeder und der Polyeder zueinander. Da diese Verzerrungen aufgrund der Leerstellenordnung einer gewissen Systematik unterworfen sind, kann von einer symmetrischen Verzerrung ausgegangen werden. Dadurch können so-

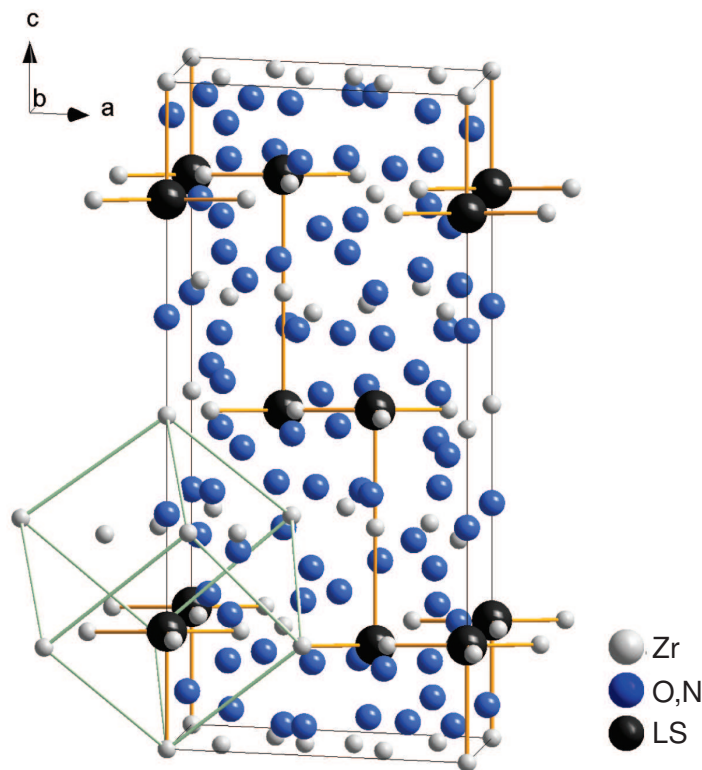


Abbildung 5.8: Durch die Ordnung der Leerstellen (schwarz) entlang der **c**-Richtung entstehen in der Elementarzelle von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ Bereiche ohne chemische Bindung (orange). Durch das Fehlen dieser Bindungen wird parallel zu **c** wirkendem Druck dort kein Widerstand entgegen gebracht.

wohl lokal veränderte Symmetrien entstehen als auch mehrere Atome gleichzeitig in bereits bestehende Netzebenen verschoben werden. Für diese Netzebenen würde sich die Intensität des daraus resultierenden Reflexes im Diffraktogramm ändern. Die beobachteten Intensitätsveränderungen bei höheren Drücken könnten auf ein solches Verhalten zurückzuführen sein.

3. Innerhalb der gewinkelten AKA- und KAK-Bindungen verändern sich aufgrund der unterschiedlichen Kraftkonstanten zuerst die Winkel und später die Längen der Kation–Anion-Bindung. Dadurch ergibt sich eine orthogonal zur bevorzugten Kompressionsrichtung der schwachen Bindungen wirkende Kraft. Der annähernd konstante Wert für die Gitterkonstante **a** bis zu einem bestimmten Druck wäre eine mögliche Konsequenz.

4. Sobald sich die Bindungslängen und damit die Bindungsstärken angeglichen haben, verteilt sich die Kompression gleichförmig auf alle Bindungen. Die Konsequenz wäre ein Übergang zu isotroper Kompression. Dieses Verhalten wird tatsächlich beobachtet.

5. Der abrupte Wechsel von der Kompression weniger schwacher Bindungen zu der mehrerer starker Bindungen führt zu einem größeren Widerstand. Der Widerstand gegenüber Kompression entspricht dem Kompressionsmodul. Die Steigerung des Kompressionsmoduls mit dem Druck entspricht K'_0 . Der hohe Wert für K'_0 ist also eine Folge des Übergangs von anisotroper zu isotroper Kompression.

Die Anpassung der Parameter einer EoS für die einzelnen Gitterkonstanten und sogar für die einzelnen Bereiche ist theoretisch möglich, liefert aber speziell für **a** keinen eindeutigen Funktionsverlauf. Bei gemeinsamer Betrachtung beider Kompressionsbereiche über den gesamten Druckbereich bis 25,4 GPa ergeben sich die Parameter einer linearisierten BM3-EoS zu

$$a_0 = 9,5486 \text{ \AA} \quad K_a = 800,45 \text{ GPa} \quad K'_a = -12,85$$

für die [100]-Richtung bzw. für die [001]-Richtung zu:

$$c_0 = 17,6279 \text{ \AA} \quad K_c = 10,50 \text{ GPa} \quad K'_c = 270,10.$$

Aus diesen Werten resultieren keine weiteren physikalischen Eigenschaften. Sie dienen in diesem Rahmen lediglich als Maß für die Anisotropie.

Es sollte beachtet werden, dass durch die bevorzugte Kompressionsrichtung die Elementarzelle der ursprünglichen kubischen (Hochtemperatur-)Modifikation (in Abb. 5.8 grün dargestellt) eine zusätzliche rhomboedrische Verzerrung erfährt.

5.2 Hochtemperaturverhalten von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$

Die Temperatur spielt bei Hochdruckexperimenten nicht nur eine wichtige Rolle für die Geschwindigkeit eines Phasenübergangs bzw. die kinetische Stabilität der Ausgangs- oder Endprodukte. Die thermische Expansion eines Materials wirkt sich auch direkt negativ auf ein zu favorisierendes geringes molares Volumen aus. Da

auch die mechanischen Eigenschaften im Wesentlichen von interatomaren Bindungsabständen und den damit verbundenen Kraftkonstanten abhängen, muss die thermische Expansion zwangsläufig auch zu temperaturabhängigen Veränderungen dieser Eigenschaften führen. Zur Bestimmung der Wärmedehnung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ wurde das Material in eine Quarzglaskapillare ($d = 0,3 \text{ mm}$) gefüllt und luftdicht verschlossen. Diese Kapillare wurde innerhalb eines Graphit-Widerstandsofens platziert und unter Schutzgas erhitzt. In Schritten von jeweils 50 K wurden mittels Synchrotronstrahlung ($\lambda = 1,190145 \text{ \AA}$) und ortsauflösendem Bildplattendetektor^[68] bis 850 °C (1123 K) Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Die nach Rietveldverfeinerung des Strukturmodells erhaltenen Werte für das Volumen der Elementarzelle sind in Abb. 5.9 in Abhängigkeit von der Temperatur gezeigt. Vergleichend dazu beinhaltet die Darstellung auch die von *Lerch*^[24] publizierten Daten zur thermischen Expansion von Mg-dotiertem β' -Zr-Oxonitrid.

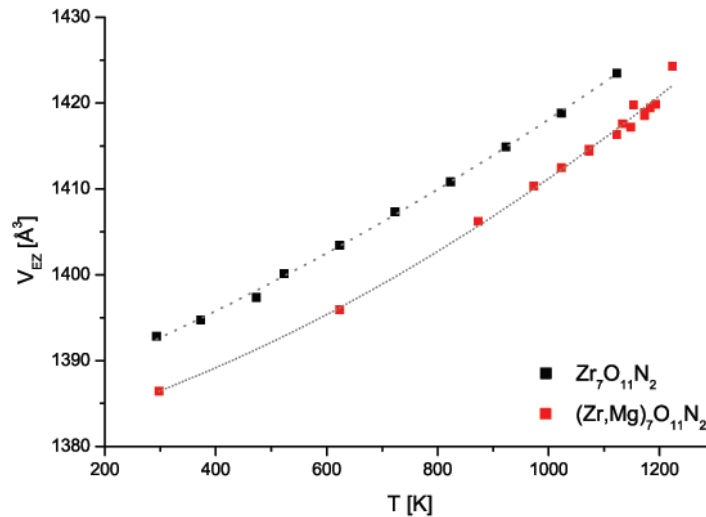


Abbildung 5.9: Vergleichende Darstellung der Temperatur-Volumen-Daten von undotiertem (schwarz) und Mg-dotiertem (rot, *Lerch*) $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$.

Durch nichtlineare Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate konnten für den Koeffizienten der thermischen Expansion von α die Parameter einer Zustandsgleichung der Form

$$\alpha(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots$$

gewonnen werden. Aus der vergleichenden Auflistung der Parameter in Tab. 5.2 geht deutlich hervor, dass undotiertes β' -Zr-Oxonitrid eine wesentlich größere thermische Ausdehnung aufweist als Mg-dotiertes. Umgekehrt ist die Temperaturabhängigkeit der Expansion in der dotierten Verbindung stärker ausgeprägt als in reinem $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$. Allein durch die Betrachtung des linearisierten Koeffizienten α_{lin} zwischen 300 und 1100 K wird diese Information verschleiert bzw. sogar verfälscht.

Tabelle 5.2: Koeffizienten der thermischen Ausdehnung von β' -Zr-Oxonitriden.

Verbindungen	a_0 [10^{-6} K^{-1}]	a_1 [10^{-9} K^{-2}]	α_{lin} [10^{-6} K^{-1}]
$\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	$17,94 \pm 2,06$	$6,35 \pm 1,44$	26,23
$(\text{Zr}, \text{Mg})_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	$12,07 \pm 4,33$	$7,25 \pm 2,70$	26,61

Neben der alleinigen Untersuchung der Volumenveränderung mit der Temperatur können durch Betrachtung des Verlaufs der einzelnen Gitterkonstanten **a** und **c** oder des Aspektverhältnisses $\frac{c}{a}$ weitere Informationen gewonnen werden. So kann z. B. aus der normierten Darstellung in Abb. 5.10 entnommen werden, dass die Mg-Dotierung zu einer zusätzlichen Verkürzung der Elementarzelle in [001]-Richtung führt. Im Gegensatz dazu wird eine Vergrößerung in [100]-Richtung beobachtet. Daraus lässt sich direkt schließen, dass die dotierte Verbindung eine stärkere rhomboedrische Verzerrung aufweist. Dies spiegelt sich auch in dem geringeren Aspektverhältnis wieder, das vergleichend in Abb. 5.11 dargestellt ist.

Der Anstieg dieses Verhältnisses bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200 K deutet den bevorstehenden Phasenübergang von $(\text{Zr}, \text{Mg})_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ in die Hochtemperaturmodifikation mit ungeordneten Leerstellen an. Dieser Übergang erfolgt bei ca. 1240 K. Da kein Anstieg des Aspektverhältnisses für undotiertes Zr-Oxonitrid beobachtet wird, kann im Umkehrschluss davon ausgegangen werden, dass sich ein Phasenübergang in dieser Verbindung erst bei viel höheren Temperaturen ereignen wird. Aufgrund der maximal möglichen Temperatur von 850 °C (1123 K) während der *in-situ* Röntgenbeugungsexperimente, konnte eine genaue Übergangstemperatur nicht bestimmt werden.

Eine generell bevorzugte Dehnungsrichtung während der thermischen Expansion konnte, im Gegensatz zur Kompression, nicht festgestellt werden. Durch das Verhalten von magnesiumdotiertem β' -Zirkoniumoxonitrid kann allerdings darauf geschlossen werden, dass kurz vor einem potentiellen Übergang in die kubische Hochtem-

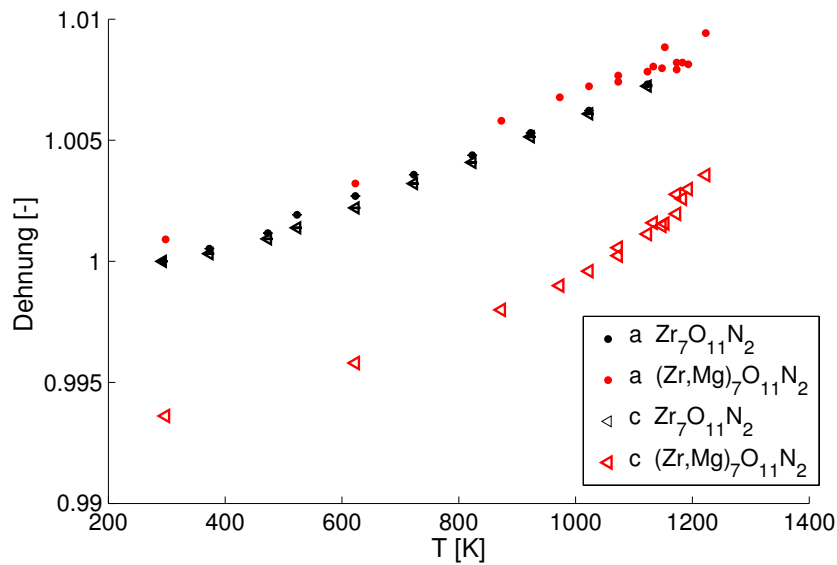


Abbildung 5.10: Die von der reinen Verbindung verschiedenen Gitterkonstanten zeigen: Mg-Dotierung führt zu einer zusätzlichen Verkürzung in [001]-Richtung sowie Verlängerung entlang [100]. Daraus resultiert eine verstärkte rhomboedrische Verzerrung in der Elementarzelle der Zr-Oxonitride.

peraturphase mit statistisch verteilten Leerstellen eine bevorzugte Dehnung entlang der **c**-Richtung eintritt.

Zusammen mit den aus Kap. 5.1.1 gewonnenen Erkenntnissen über die anisotrope Kompression lässt sich folgern: Die für die Transformation in die kubische Modifikation benötigte Dehnung entlang der hexagonalen [001]-Richtung erfährt durch die bevorzugte Kompression entlang dieser Richtung einen Widerstand. In kombinierten Hochdruck-Hochtemperaturexperimenten ist deshalb mit steigendem Druck eine stark steigende Phasenübergangstemperatur zu erwarten.

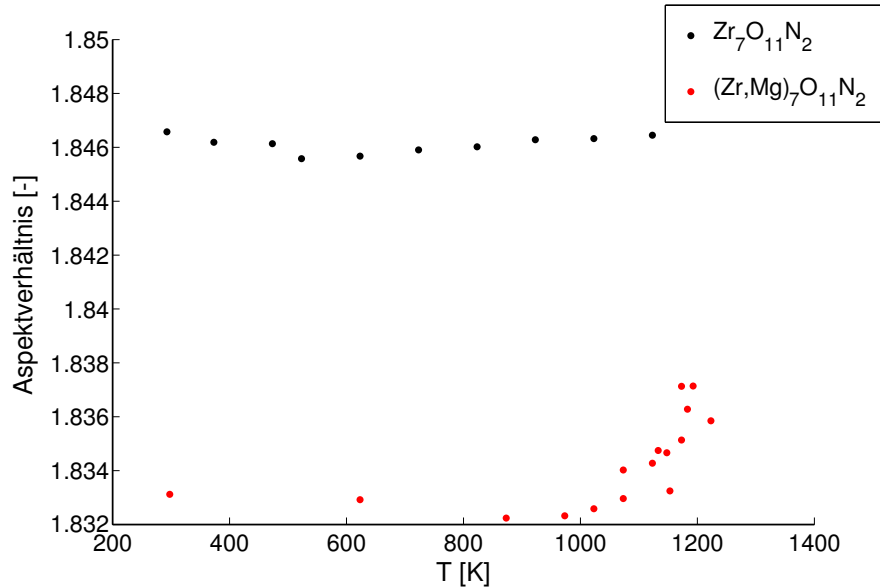


Abbildung 5.11: Im Gegensatz zur undotierten Verbindung zeigt Mg-dotiertes $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ einen starken Anstieg des Aspektverhältnisses bei höheren Temperaturen. Dieser Anstieg über einen Bereich von 200 K signalisiert einen bevorstehenden Phasenübergang, der sich nach Lerch^[24] bei ca. 1240 K ereignet.

5.3 Thermodynamische Betrachtung von ZrO_2 und $\text{ZrN}_{(x)}$

Bedingt durch die strukturelle Verwandtschaft der Oxonitride des Zirkoniums mit kubischem ZrO_2 ist vor den eigentlichen Hochdruck-Hochtemperaturexperimenten eine Betrachtung des oxidischen Systems sinnvoll. Potentielle Hochdruckphasen im System Zr–O–N können auch weiterhin in struktureller Verwandtschaft zum rein oxidischen System stehen. Der in den Oxonitriden vorhandene Stickstoff macht auch eine Betrachtung des HP-HT-Diagramms von ZrN bzw. Zr_3N_4 notwendig.

5.3.1 Hochdruck-Hochtemperaturverhalten von ZrO_2

Bei der strukturellen Beschreibung von Zirkoniumoxid bietet es sich aufgrund der geringeren Anzahl an Freiheitsgraden an, zunächst mit der kubischen Hochtempe-

raturmodifikation zu beginnen. In der Fluorit-Struktur, für ZrO_2 durch *Smith et al.*^[69] verifiziert, ist das Zirkonium 8-fach würfelförmig von Sauerstoff koordiniert. Bei Temperaturerniedrigung unter ca. 2500 K erfolgt die Umwandlung in die tetragonale Phase^[70] durch eine Verzerrung der Koordinationspolyeder. Die Koordinationszahl (KZ) von 8 bleibt erhalten. Jeweils vier der acht Zr–O-Bindungen weisen identische Längen auf.

Ab ca. 1450 K tritt eine weitere strukturelle Verzerrung mit martensitischem Charakter ein^[71]. Die dabei eingenommene Baddeleyit-Struktur ist auch bei Zimmertemperatur stabil^[72]. Bei diesem Phasenübergang erniedrigt sich die KZ auf 7.

Durch eine Dotierung mit aliovalenten Oxiden können die Hochtemperaturphasen von ZrO_2 auch bei Raumtemperatur stabilisiert werden. Aufgrund der großen technischen Bedeutung dieser stabilisierten ZrO_2 -Modifikationen löste die Beobachtung einer spannungsinduzierten Phasenumwandlung^[73] eine Vielzahl an Untersuchungen zum Hochdruckverhalten von Zirkoniumoxid aus. *Block et al.*^[74] berichteten über eine druckabhängige Phasenumwandlung zunächst in eine so genannte tetragonal-II-Modifikation und bei weiterer Drucksteigerung in die orthorhombische Cotunnit-Struktur (PbCl_2). Die neue tetragonale Modifikation wurde später, durch viele Autoren bestätigt, als eigentlich orthorhombische Phase^[75–77] identifiziert. Die Struktur dieser ersten orthorhombischen (oI) Hochdruckmodifikation wurde kontrovers diskutiert und es existieren Vorschläge für die Raumgruppen $P\ b\ c\ a$, $P\ b\ c\ m$ und $P\ b\ c\ 2_1$ ^[78]. Durch Neutronenbeugung konnte $P\ b\ c\ a$ bestätigt werden. Es liegen jedoch auch Zustandsgleichungen basierend auf anderen Raumgruppen vor. In jeder der vorgeschlagenen Strukturen ist Zr wie in der monoklinen Phase 7-fach koordiniert. Der notwendige Umwandlungsdruck wurde durch *Kawasaki et al.*^[79] teilchengrößenabhängig bestimmt. Für Kristallite mit einem mittleren Durchmesser von 100 nm bleibt dieser Übergangsdruck mit ca. 3,9 GPa konstant. Oberhalb von ca. 950 K wandelt die oI-Phase irreversibel in die tetragonale Modifikation um. Sowohl die druck- als auch die temperaturabhängige Phasengrenze sind annähernd unabhängig gegenüber dem jeweils anderen Parameter.

Der nächste druckabhängige Phasenübergang erfolgt durch eine Umwandlung in die Cotunnit-Struktur. Der Umwandlungsdruck variiert je nach Autor zwischen ca. 22 GPa^[63] als höchstem und 10 GPa^[80] als niedrigstem ermittelten Wert. Neuere Arbeiten führen eine Phasenumwandlung bei 12,5 - 13 GPa an^[65]. Aufgrund der 9-fachen Koordination des Zirkoniums^[81] weist diese Struktur ein äußerst geringes molares Volumen auf. Die Bestimmung der Zustandsgleichung ergibt, abhängig vom

jeweiligen experimentellen oder theoretischen Ansatz, Bulkmoduli zwischen 270 bis über 400 GPa^[60–62,64,65]. Deshalb, und da sich die Hochdruckphase mit Cotunnit-Struktur durch Abschrecken und Entlasten bei Normaldruck stabilisieren lässt, wurde sie als Kandidat für ein neues Hartmaterial gehandelt.

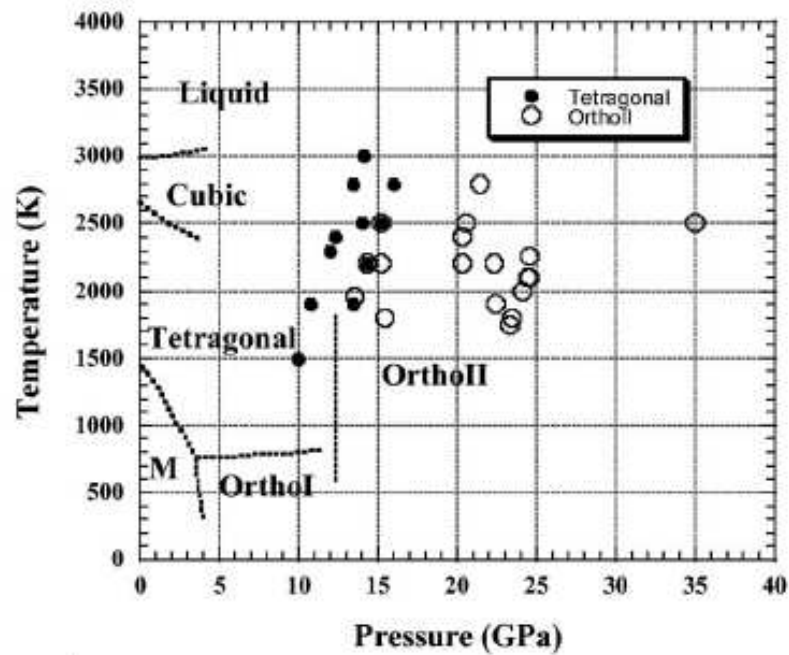


Abbildung 5.12: HP-HT-Phasendiagramm von ZrO_2 nach Ohtaka^[65]. Die oII-Phase ist stabil bis 100 GPa und 2500 K. Bildquelle:^[65]

Es finden sich in der Literatur Berichte über weitere HP-HT-Phasen von ZrO_2 . So wird z. B. über die Existenz einer post-Cotunnit-Phase^[82], verschiedene neue orthorhombische^[83] (oIII- und oIV- ZrO_2) und eine nicht durch Abschrecken zu stabilisierende neue kubische Hochtemperaturmodifikation^[84] im Stabilitätsbereich der Cotunnit-Phase berichtet. Für keine dieser neuen Hochdruckphasen wurde ein Strukturmodell vorgeschlagen. In der jüngsten Publikation von Ohtaka *et al.*^[65] gilt wiederum oII- ZrO_2 als stabil bis über 100 GPa und 2500 K. Das jüngste HP-HT-Phasendiagramm von ZrO_2 stammt aus dieser Veröffentlichung und ist in Abb. 5.12 dargestellt. Die von den jeweiligen Autoren aufgeführten oder aus deren Publikationen berechneten Parameter für die Zustandsgleichungen sind in Tab. 5.3 gelistet. Über das Kompressionsverhalten und die thermische Expansion der Einlagerungsverbindungen Zr_3O und $\text{ZrO}_{0,27}$ existieren keine Literatureinträge. Zudem konnte

auch in weiteren Untersuchungen nicht geklärt werden, ob sie allein aus der Zersetzungsreaktion von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$, oder eventuell aus einer Reaktion von überschüssigem Sauerstoff mit dem Kapselmateriale (Zr) hervorgegangen sind. Rein mathematisch gesehen ergibt sich in diesen Verbindungen für Zr eine KZ von unter 3. Daher können sie im System Zr–O keine klassischen Hochdruck-Produkte darstellen. Sie wurden deshalb lediglich als Puffer für überschüssigen Sauerstoff angesehen und nicht weiter beachtet.

5.3.2 ZrN und Zr_3N_4

ZrN kristallisiert bei einer Stöchiometrie von 1:1 goldgelb im NaCl-Strukturtyp^[85]. Sämtliche Oktaederlücken des Zr-Metallgitters sind mit Stickstoff besetzt. Unterstöchiometrische Zusammensetzungen Zr_xN sind bis zu $x = 0,812$ bekannt^[86–88]. Die Änderung der Zusammensetzung wirkt sich, je nach Autor, nicht bis kaum auf die Gitterkonstante aus. Es tritt jedoch unter einer Veränderung der Farbe zu einem kräftigen Blau die Ausbildung halbleitender und der Verlust metallischer Leitfähigkeit ein. Bis zur Schmelztemperatur bei ca. 3250 K bleibt der NaCl-Strukturtyp erhalten.

Ein rotbraunes Nitrid Zr_3N_4 wurde 1964 durch *Juza et al.*^[89] erstmals erwähnt. Dieses geht beim Erhitzen auf ca. 1000 K in das bereits bekannte ZrN über. In neueren Publikationen gelang den Autoren die phasenreine Synthese durch die Ammonolyse von ZrCl_4 ^[90] oder von Metaldialkylamiden^[91]. Diese Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe $Pn\bar{3}m$ ^[92] im Eu_3O_4 -Strukturtyp. Innerhalb dieses Typs können 3 unterschiedlich koordinierte Zr-Atome auftreten. Neben einem oktaedrisch und einem stark verzerrt oktaedrisch koordinierten Zr existiert außerdem eines mit trigonal prismatisch umgebenden N-Nachbaratomen. Bezüglich der letzten beiden Koordinationspolyedern muss erwähnt werden, dass die Beschreibung der Koordinationssphären unter Vernachlässigung je eines zusätzlichen Stickstoffatoms geschah. Dieses gehört zwar zu den nächsten Nachbarn, besitzt aber einen ungewöhnlich großen Abstand vom Zr-Zentralatom^[90]. Die jeweiligen Koordinationszahlen sind also formuliert 6, 6+1 und 6+1.

An Hochdruckphasen ist im System Zr–N lediglich die von *Zerr et al.* erstmals synthetisierte kubische Verbindung $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ ^[8] mit Th_3P_4 -Struktur bekannt. Zunächst bei 18 GPa angesetzt, konnte von *Dzivenko et al.* durch MAP-Synthesen die Darstellung dieser Hochdruckmodifikation bei 12 GPa bestätigt werden^[93]. In der Th_3P_4 -

Struktur (RG I $\bar{4} 3 d$) ist Zirkonium verzerrt dodekaedrisch von 8 N-Atomen umgeben.

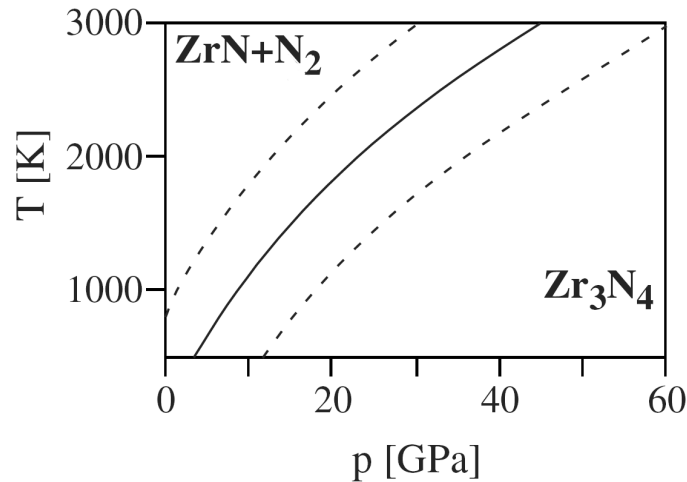


Abbildung 5.13: Reaktionsphasendiagramm $\text{Zr}_3\text{N}_4 - \text{ZrN} + \text{N}_2$. Die kompakte Linie bezeichnet das Phasengleichgewicht ($\Delta G = 0$). Mit gestrichelten Linien sind Abweichungen von ΔG von $+0,5$ bzw. $-0,5$ dargestellt. Bildquelle: ^[94]

Kroll stellte in einer theoretischen Arbeit basierend auf thermodynamischen Berechnungen $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ und $\text{ZrN} + \text{N}_2$ einander gegenüber. Er kam zu dem Ergebnis, dass selbst bei höchsten Drücken noch eine temperaturabhängige Umwandlung von Zr_3N_4 in ZrN möglich ist ^[94]. Eine Aussage, die die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit und die daraus gezogenen Schlüsse unterstützt. Das entsprechende Reaktionsphasendiagramm ist in Abb. 5.13 dargestellt. Die Parameter für die Zustandsgleichungen der jeweiligen Modifikationen im System Zr–N sind in Tab. 5.3 aufgeführt.

Tabelle 5.3: Zustandsparameter von ZrO_2 und ZrN_x in den verschiedenen Modifikationen.

	$V_{300\text{ K}} [\frac{\text{\AA}^3}{\text{atom}}]$	$K_0 [\text{GPa}]$	$K'_0 [-]$	$\alpha, a_0 [10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	$a_1 [10^{-8} \text{ K}^{-2}]$	Quelle
m- ZrO_2	11,876	157	2,38	-	-	[61]
m- ZrO_2	11,72	212	8	-	-	[62]
m- ZrO_2	11,7218	-	-	24,58	-	[71]
t- ZrO_2	11,6167	172	8,5	-	-	[63]
t- ZrO_2	11,2049	-	-	34,85	-	[71,95]
c- ZrO_2	11,2502	267	4,42	-	-	[?]
c- ZrO_2	11,2458	-	-	28,95	-	[95]
oI- ZrO_2	10,578	272	4,63	-	-	[61]
oI- ZrO_2	11,163	243	7	-	-	[62]
oII- ZrO_2	10,073	332	2,3	-	-	[64]
oII- ZrO_2	9,998	278	3,7	20,52 (20 GPa)	-	[65,96]
oII- ZrO_2	8,809	305	4,68	-	-	[61]
oII- ZrO_2	10,193	444	1	-	-	[62]
ZrN	12,0488	248	4	-	-	[66]
ZrN	12,0488	285	4	-	-	[66]
ZrN	11,9611	-	-	3,73	1,464	[97]
Zr_3N_4	12,333	-	-	-	-	[90]
c- $\text{Zr}_{2.86}(\text{N}_{0.88}\text{O}_{0.12})_4$	11,00775	219	4,4	-	-	[93,98]
c- Zr_3N_4	10,935	250	4	-	-	[8]

5.4 Kombinierte Hochdruck- und Hochtemperatur-Experimente in der Vielstempelpresse

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Hochdruck-Hochtemperatur-Experimente wurden mittels der in Kap. 3.3.3 beschriebenen Vielstempel- oder Multi-Anvil-Technik durchgeführt. Die Experimente fanden überwiegend sowohl am Bayerischen Geoinstitut in Bayreuth als auch im Institut für Mineralogie der Universität Frankfurt statt. Einige wenige Experimente konnten außerdem im Rahmen eines Aufenthaltes am Department of Chemistry der University of Liverpool durchgeführt werden. Aufgrund der unterschiedlich konstruierten Druckzellen an den jeweiligen

Instituten waren jeweils nur bestimmte Druck- und Temperaturbereiche experimentell zugänglich. Zudem handelte es sich bei dem Multi-Anvil-Apparat in Liverpool um ein noch nicht vollständig kalibriertes System. In Kombination mit der Verwendung der in Kap. 3.3.3 beschriebenen, aus Schlickerguss hergestellten Oktaedern ergaben sich für dieses System größere Parameterungenauigkeiten. Die experimentell maximal möglichen Werte der verschiedenen Pressen sowie deren durchschnittliche Fehler sind Tabelle 5.4 zu entnehmen.

Tabelle 5.4: Aufstellung der experimentell maximal möglichen Werte für Druck und Temperatur der jeweiligen Pressensysteme. Für das MAP-System in Liverpool war der Maximaldruck von 10 GPa nur bei Zimmertemperatur (RT) zu erreichen.

System	p_{\max} [GPa]	T_{\max} [°C]	Δp [GPa]	ΔT [°C, K]
Bayreuth	26	2300	1	50
Frankfurt	13	1600	1	50
Liverpool	10	RT	2	-
”	7,5	750	2	100

Im Anschluss an die HP-HT-Experimente wurden aus den oktaedrischen Druckzellen metallographische Schliffe senkrecht zur Probenorientierung angefertigt. Anhand dieser Schliffe konnte durch einfache Betrachtung im Auflichtmikroskop direkt ein mögliches Versagen des Kapselmaterials, in diesem Fall Zirkonium- oder Platinfolie, ausgeschlossen oder bestätigt werden. Des weiteren bestand die Möglichkeit, oberflächensensitive Untersuchungsmethoden sowie gegebenenfalls Untersuchungen zur Härte mittels eines Lasteindruckverfahrens (Vickers, Knoop) daran durchzuführen. Für die eigentliche Kontrolle der Zusammensetzung wurden aus diesen Schliffen mittels Diamantdrahtsäge Flachproben von maximal 150-200 μm Dicke vorbereitet. Poröse oder vorgeschädigte Hochdruckproben wurden lediglich von den Begleitmaterialien getrennt und in einem Mörser zermahlen. Zwar konnten diese Pulverproben nicht auf ihre Härte untersucht werden, dafür standen sie für eine Untersuchung mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie zur Verfügung.

Nach diesen vorbereitenden Schritten konnten die Produkte der Multi-Anvil-Synthesen durch Röntgenpulverdiffraktometrie bzw. nach weiterem Dünnen transmissionselektronenmikroskopisch, inklusive EELS und EDX, untersucht werden. Die auf diese Weise gewonnenen Erkenntnisse über das HP-HT-Verhalten von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ ermögli-

chen eine Einteilung in mehrere Bereiche bis zu einem Maximaldruck von 20 GPa und einer Maximaltemperatur von 2000 °C (2273 K).

Die Einteilung in die im Folgenden diskutierten Druckbereiche entspricht nicht immer der chronologischen Reihenfolge der Hochdruckexperimente. Die Darstellung in dieser Weise wurde in Abhängigkeit des Materialverhaltens gewählt und soll dieses in den unterschiedlichen Druckbereichen näher erläutern.

Normaldruck – 7 GPa In einer ersten experimentellen Reihe wurden die Proben bis zu Drücken von 7 GPa komprimiert bei gleichzeitiger Erhitzung auf ca. 750 °C (1023 K). Wie bereits bei den Versuchen zur Kompressibilität von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ beschrieben wurde, ist die Verbindung bei diesem Druck stabil bei Raumtemperatur. Bei der Wahl der Temperatur wurden drei Voraussetzungen berücksichtigt. In den Zr-Oxonitriden tritt erst oberhalb 600 °C eine signifikante Anionenbeweglichkeit auf^[99].

Aufgrund des verwendeten Multi-Anvil-Pressen-(MAP)-Systems an der University of Liverpool waren 750 °C die maximale, über einen längeren Zeitraum stabil zu haltende Temperatur.

Zusammen mit den möglichen Temperaturgradienten von 200 K innerhalb der Druckzelle aus schlickergegossenem MgO wurde ein mögliches Überschreiten der Übergangstemperatur von ca. 975 °C für die Transformation in die kubische Phase ausgeschlossen.

Für die aus den Experimenten gewonnenen Proben konnte keine strukturelle Veränderung nachgewiesen werden. Allerdings zeigt die bei 7 GPa und 750 °C (Abb. 5.14) hergestellte Hochdruckprobe eine Reflexverbreiterung. Diese kann ein Anzeichen für eine bevorstehende Reaktion sein. Auftretende Schwankungen in der Heizspannung führten bei diesen Experimenten allerdings zu Temperaturspitzen von bis zu 1100 °C und zu einem teilweise frühen Versagen der in diesem Aufbau verwendeten Graphitheizung. Die temperaturbedingten Fehler sind sehr wahrscheinlich größer als die theoretischen Werte aus Tab. 5.4.

In weiteren Experimenten wurden die Proben zur besseren Temperaturstabilität auf maximal 600 °C erhitzt. Die Haltezeit konnte so erhöht werden und die Experimente wurden nach ca. 3 Stunden durch Abschalten der Heizspannung beendet. Als Resultat dieser Versuchsreihe konnte bereits bei 4 GPa eine teilweise Zersetzung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ in monoklines ZrO_2 und ZrN mit NaCl-Struktur beobachtet werden. Eine erneute Wiederholung dieses Experiments am Bayerischen Geoinstitut führte

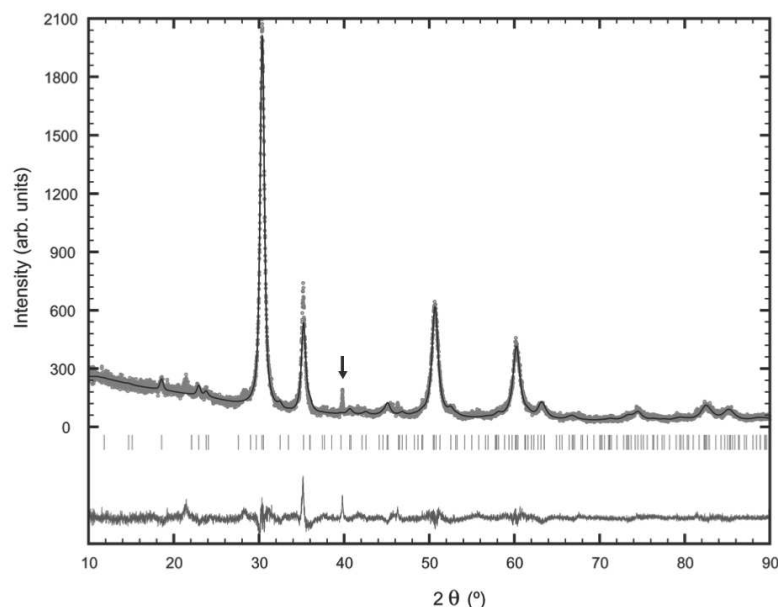


Abbildung 5.14: Das Diffraktogramm der bei 750 °C (1023 K) und 7 GPa hergestellten Probe zeigt bis auf eine Reflexverbreiterung keine Anzeichen einer strukturellen Änderung. Mit einem Pfeil markiert ist der von Resten des Kapselmaterials herrührende Platin-[111]-Reflex. Cu $K_{\alpha 1}$ -Strahlung

zu demselben Ergebnis. Das Röntgenpulverdiffraktogramm zu diesem Experiment ist in Abb. 5.15 gezeigt. Die ermittelten Phasenanteile betragen 38,15 % für ZrN, 42,17 % für m-ZrO₂ und 19,68 % für das noch nicht zersetzte Zr₇O₁₁N₂.

In einer dritten Versuchsreihe wurden die Experimente bei identischen Drücken, allerdings mit einer Temperatur von 1700 °C (1973 K) wiederholt. Unter Normaldruck liegt Zr₇O₁₁N₂ bei dieser Temperatur unter Sauerstoffausschluss in der kubischen Modifikation vor. Mit der Wahl dieser experimentellen Parameter sollten zwei Aussagen geprüft werden, nach denen eine Umwandlung in die Fluorit-Struktur unter diesen Bedingungen nicht möglich ist. Zum einen tritt nach Lerch die Ordnung der Leerstellen beim Abkühlen der Zr-Oxonitride innerhalb eines Zeitfensters < 2 s ein. Zum anderen erschwert die unter Druck beobachtete bevorzugte Kompression (siehe Kap.5.1.1) und daraus resultierende zusätzliche rhomboedrische Verzerrung von Zr₇O₁₁N₂ eine Ausbildung der Fluorit-Struktur. Da diese Verzerrung nicht durch eine entsprechende thermische Expansion kompensiert wird, wie in Kap. 5.2 beschrieben, ist auch bei Erhöhung der Temperatur nicht mit einem Phasenübergang zu rechnen.

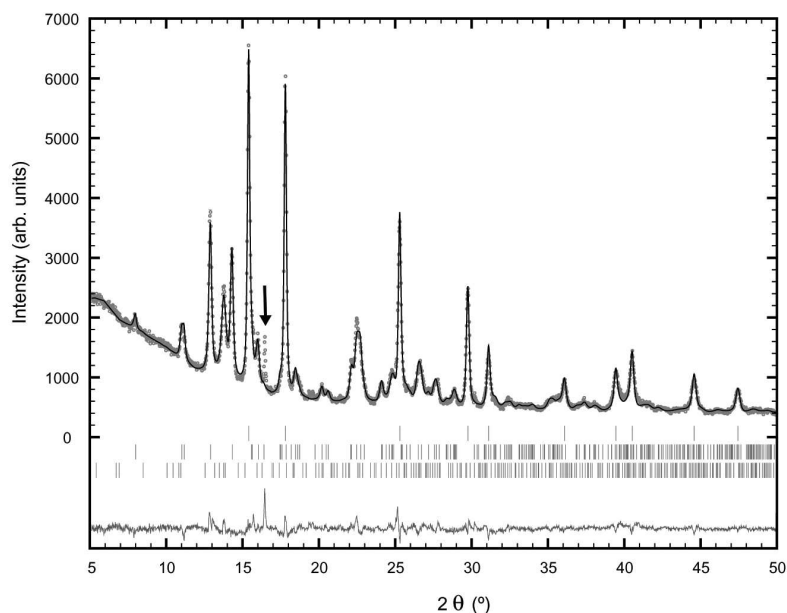


Abbildung 5.15: Bei 600 °C (873 K) wird die teilweise Zersetzung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (untere Reflexmarkierungen) beobachtet. Als Zersetzungsprodukte wurden ZrN mit NaCl-Struktur (obere Markierungen) und monoklines ZrO_2 (mittlere Markierungen) identifiziert. Mit einem Pfeil markiert ist das vom Kapselmaterial stammende Paar der Zr-[011]- und Zr-[$\bar{1}11$]-Reflexe. Mo $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung

Das Diffraktogramm in Abb. 5.16 stammt von einer bei 7 GPa und 1700 °C (1973 K) gewonnenen Hochdruckprobe. Die getätigten Aussagen werden damit bestätigt: es lässt sich durch Hochdruck keine kubische Phase stabilisieren.

Im Vergleich zu den Ergebnissen von Experimenten bei niedrigeren Temperaturen fällt auf: es ist trotz der hohen Temperaturen keine Zersetzung des Oxonitrids zu beobachten. $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ ist bei hohen Temperaturen druckstabiler als bei niedrigen. Die Schwankungen in der Heizspannung bei den Experimenten bei nominal 750 °C sind durch auftretende Temperaturspitzen eine mögliche Erklärung für die Stabilisierung des Edukts bei höheren Drücken.

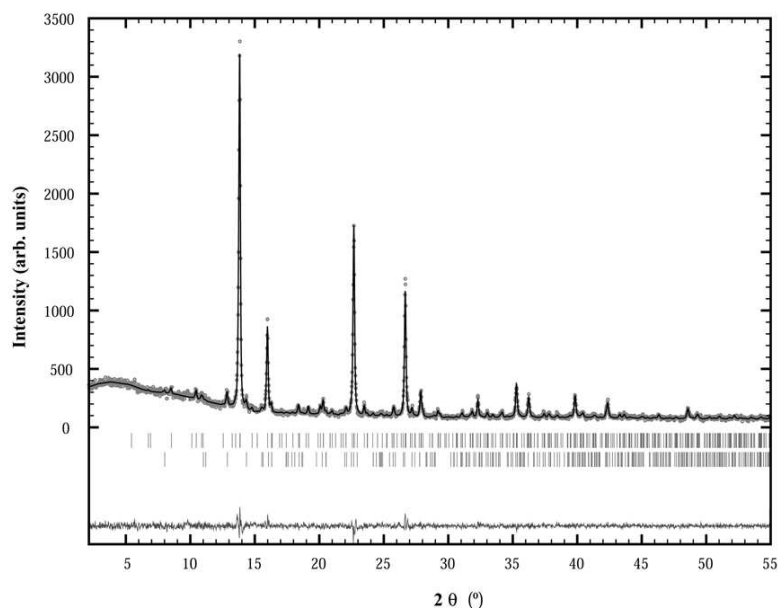


Abbildung 5.16: Das Diffraktogramm der bei 1700 °C (1973 K) und 7 GPa gewonnenen Probe zeigt eine identische Zusammensetzung wie die Ausgangsverbindung: $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (obere Reflexmarkierungen) mit Spuren von $m\text{-ZrO}_2$ (untere Markierungen). $\text{Mo K}\alpha_1$ -Strahlung

7 – 12 GPa Zur Bestimmung der Reaktionsphasengrenze für die Zersetzung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ in ZrN und ZrO_2 bei höheren Temperaturen wurden Experimente bei einer fixen Temperatur von 1000 °C (1273 K) zwischen 7 und 10 GPa durchgeführt. Bereits bei 7,5 GPa trat wieder die Zersetzung ein. Die Phasenanteile der identifizierten Verbindungen wurden zu 46,3 % ZrN , 47,1 % ZrO_2 und 6,4 % residuales $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ bestimmt.

Eine potentielle temperaturbedingte Stabilisierung des Oxonitrids, wie sie bei niedrigeren Drücken beobachtet wurde, konnte bei 10 GPa und bis zu 1500 °C (1773 K) nicht bestätigt werden. Zwar konnte auch bei diesen Parametern noch $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ gefunden werden, der Phasenanteil sank jedoch auf 4,3 %, während 49 % ZrN und 46,7 % ZrO_2 detektiert wurden.

12 – 13 GPa Die Produkte der Hochdruck-Hochtemperaturexperimente zwischen 12 und 13 GPa machen eine weitere Unterteilung in zwei Temperaturbereiche notwendig. Oberhalb von 12 GPa und bei Temperaturen unterhalb von 1100 °C konnte außer $m\text{-ZrO}_2$ als oxidisches Zersetzungsprodukt zusätzlich die Bildung der Zr-Suboxide Zr_3O und $\text{ZrO}_{0,27}$ beobachtet werden.

Beide Suboxide weisen eine Struktur auf, die als Einlagerung von Sauerstoffatomen in das metallische, hexagonale Zr-Gitter beschrieben werden kann. Die Aussagen über die genaue Struktur dieser Verbindungen variieren in der Literatur. Für die Phasenanalyse und Rietveldverfeinerung des in Abb. 5.17 dargestellten Diffraktogramms wurden die Strukturdaten von *Dubertret et al.*^[100] (Zr_3O , RG R $\bar{3}$ c) bzw. *Yamaguchi et al.*^[101] ($\text{ZrO}_{0,27}$, RG P 3 c 1) verwendet. Die Verwendung nur eines Strukturdatensatzes führte zu keinem zufriedenstellenden Ergebnis.

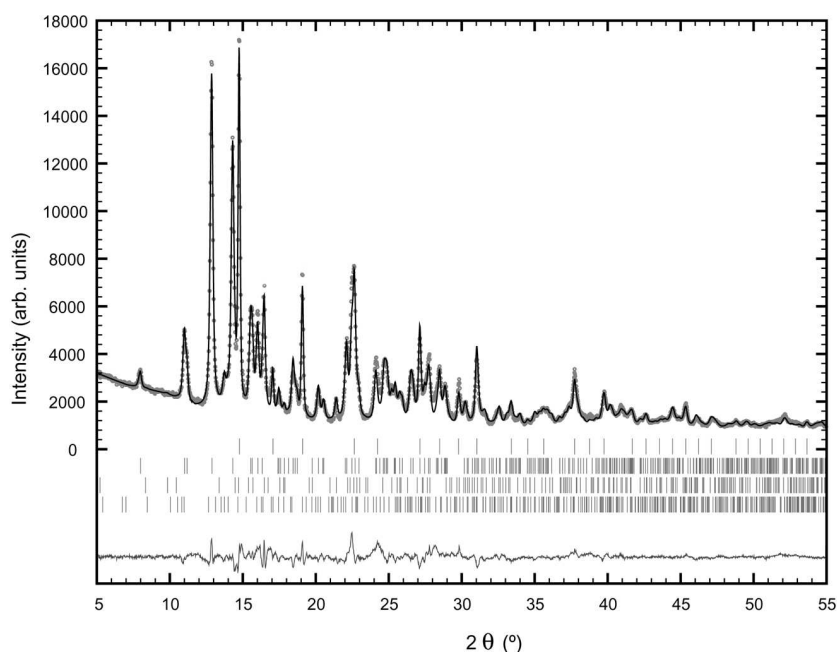


Abbildung 5.17: Bei 12,5 GPa und 1000 °C wird als nitridisches Zersetzungsprodukt die Bildung von $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ (obere Reflexmarkierungen) beobachtet. Neben $m\text{-ZrO}_2$ (2. Reflexreihe) wird außerdem die Bildung der Zr-Suboxide $\text{ZrO}_{0,27}$ (3. Reihe) und Zr_3O (untere Reflexreihe beobachtet). Mo $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung

Als nitridisches Zersetzungsprodukt konnte die erstmals von *Zerr et al.*^[8] in der Diamantstempelzelle synthetisierte kubische Hochdruckmodifikation von stöchiometrischen Zr_3N_4 identifiziert werden. Diese Verbindung kristallisiert in der Th_3P_4 -Struktur und zeigt für die Zirkoniumatome eine 8-fache Koordination anstelle einer sechsfachen in ZrN . In einer Publikation von *Dzivenko et al.*^[93] wird eine Synthese dieser Verbindung in der MAP ebenfalls ab 12 GPa beschrieben.

Die bei 12 – 13 GPa und unter 1100 °C gewonnenen Produkte wiesen im Mittel die folgenden Phasenanteile auf:

$m\text{-ZrO}_2$: 67,2 % $\text{ZrO}_{0,27}$: 6,9 % Zr_3O : 4,7 % und $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$: 21,2 %.

Bei einer Beschreibung von Zr_3N_4 als ZrN_x ergibt sich ein Zahlenwert von 63,6. Das in anderen Bereichen beobachtete Verhältnis von ZrO_2 zu ZrN von $\approx 1 : 1$ in den Zersetzungsprodukten bleibt somit erhalten. Diese Aussage gewinnt in der nachfolgenden Betrachtung der Experimente bei höheren Temperaturen an Bedeutung.

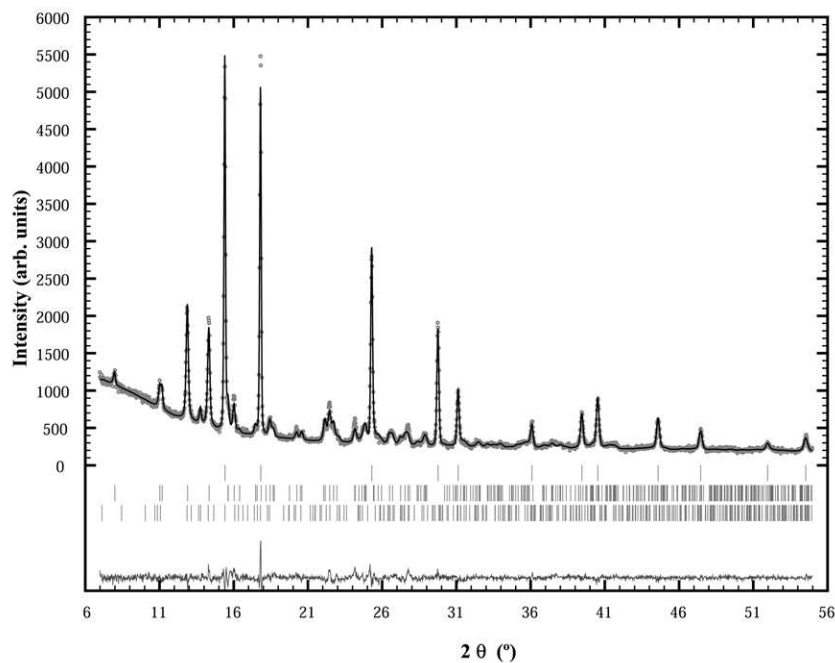


Abbildung 5.18: Bei Temperaturen oberhalb 1200 °C (1473 K) wurde keine Bildung von $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ und Zr-Suboxiden beobachtet. Stattdessen wurde neben $m\text{-ZrO}_2$ (Reflexmarkierungen 2. Reihe) wiederum lediglich ZrN (1. Reihe) als einzige nitridische Phase und ein Rest nicht zersetzten Zr-Oxonitrids (3. Reihe) identifiziert. Mo $\text{K}\alpha_1$ -Strahlung

Schon eine Erhöhung der Temperatur auf 1200 °C (1473 K) resultierte in diesem Druckbereich in einer veränderten Produktzusammensetzung. Noch immer konnte monoklines ZrO_2 als oxidisches Produkt der Zersetzung beobachtet werden. Allerdings konnte in diesem Temperaturbereich lediglich die Bildung einer weiteren Verbindung, ZrN, beobachtet werden. Wie aus dem Diffraktogramm in Abb. 5.18 hervorgeht, wurden keine Anzeichen von $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ oder der Zr-Suboxide gefunden.

Für die Suboxide existieren keine Literaturdaten bezüglich ihres Hochdruckverhaltens. Durch *Dzivenko et al.*^[93] ist jedoch bekannt, dass die Synthese von $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ auch bei 1600 °C erfolgreich war.

Für seine Darstellung des Nitrids nutzte Dzivenko als Vorläuferverbindung die durch die Ammonolyse von metallorganischen Zr-Verbindungen gewonnene Niederdruckmodifikation von stöchiometrischem Zr_3N_4 . Sie zeichneten sich durch eine relativ geringe Verunreinigung mit Sauerstoff aus.

Da durch die Verwendung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ als Ausgangsmaterial für die im Rahmen dieser Arbeit getätigten HP-HT-Experimente eine Verbindung mit sehr hohem O-Anteil verwendet wurde, kann also von einer sauerstoffabhängigen Beeinflussung von $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ ausgegangen werden.

Bedingt durch die Tatsache, dass parallel zur Auflösung von $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ zugunsten von ZrN das Verschwinden der Suboxide beobachtet wurde, ergaben sich daraus folgende Schlüsse:

Die Kombination von $c\text{-Zr}_3\text{N}_4/\text{ZrO}_{0,27}/\text{Zr}_3\text{O}$ löst sich ab einer Temperatur zwischen 1000 und 1200 °C (1273-1473 K) zugunsten von ZrN auf.

Für das Refraktärnitrid ZrN ist bekannt, dass es gewisse Anteile an Sauerstoff oder Kohlenstoff lösen kann, ohne einer strukturellen Veränderung zu unterliegen. Das durch die Zersetzung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ gebildete ZrN enthält sehr wahrscheinlich auch Sauerstoff und muss dann als ungeordnetes Oxonitrid $\text{Zr}(\text{NO})$ mit NaCl-Struktur beschrieben werden.

Diese Vermutung war Grund für die später beschriebenen Untersuchungen von ZrN mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS). Die Zersetzungsprodukte $m\text{-ZrO}_2$ und ZrN wurden anteilig zu ca. 52 % bzw. 48 % bestimmt. Das bereits erwähnte Verhältnis von ungefähr 1:1 bleibt erhalten.

> 13 GPa Oberhalb eines Drucks von 13 GPa resultierten die HP-HT-Experimente in Proben mit nur minimaler Variation der Zusammensetzung aus ca. $50 \pm 2\%$ ZrN und $50 \pm 2\%$ ZrO_2 mit Cotunnit- (PbCl_2) -Struktur (RG P n a m, orthorhombisch-II-Modifikation, s. Anhang). Erste Arbeiten zum Verhalten von Zirkoniumoxid in mechanischen Spannungsfeldern wurden bereits 1978 durch *Gupta et al.*^[73] veröffentlicht. Aufgrund der großen technischen Bedeutung von ZrO_2 -Keramiken sind auch die Hochdruckmodifikationen von ZrO_2 strukturell bereits sehr gut charakterisiert. In der Cotunnit-Struktur ist Zirkonium 9-fach von Sauerstoff koordiniert. Im

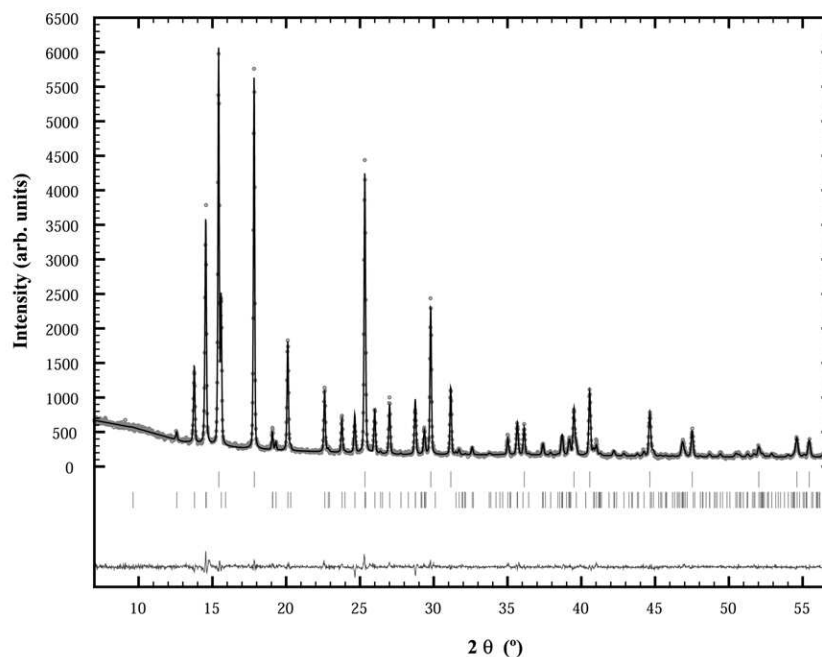


Abbildung 5.19: Ab einem Druck von ca. 13 GPa bildet sich die orthorhombisch-II-Modifikation von ZrO_2 . Dank der 9-fachen Koordination des Zirkoniums bietet sie das geringste molare Volumen im System $\text{Zr-O-N}_{\text{Mo}}$ $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung

System Zr-O-N bietet sie das niedrigste molare Volumen und ist damit eine thermodynamisch favorisierte Verbindung. Da in diesem Druckbereich keine Experimente bei Temperaturen unter 1200 °C durchgeführt wurden, wurden keine Kombinationen aus oII- ZrO_2 und c- Zr_3N_4 gefunden. Da beide Phasen in ihrem Verbindungssystem die Modifikationen mit dem kleinsten molaren Volumen darstellen, ist die Koexistenz beider Verbindungen in einem entsprechenden p-T-Bereich sehr wahrscheinlich.

Zum Verständnis der in diesem Kapitel beschriebenen Beobachtungen und Vermutungen, speziell der Zersetzung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ und der potentiellen Lösung von Sauerstoff in ZrN , sind weitere Untersuchungen und thermodynamische Berechnungen notwendig. Diese werden in den folgenden Abschnitten detaillierter behandelt.

5.5 Vergleichende Betrachtung von Zr–N, Zr–O und Zr–O–N

Ein Vergleich der Ergebnisse aus den in Kap. 5.4 beschriebenen Multi-Anvil Experimenten durch Superposition der experimentellen Parameter mit den Phasendiagrammen nach *Ohtaka* und nach *Kroll*, wie in Abb. 5.20 dargestellt, zeigt, dass die Zersetzung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ in einem Bereich stattfindet, in dem ZrN und tetragonales ZrO_2 die jeweils thermodynamisch stabilen Phasen in ihrem System sind.

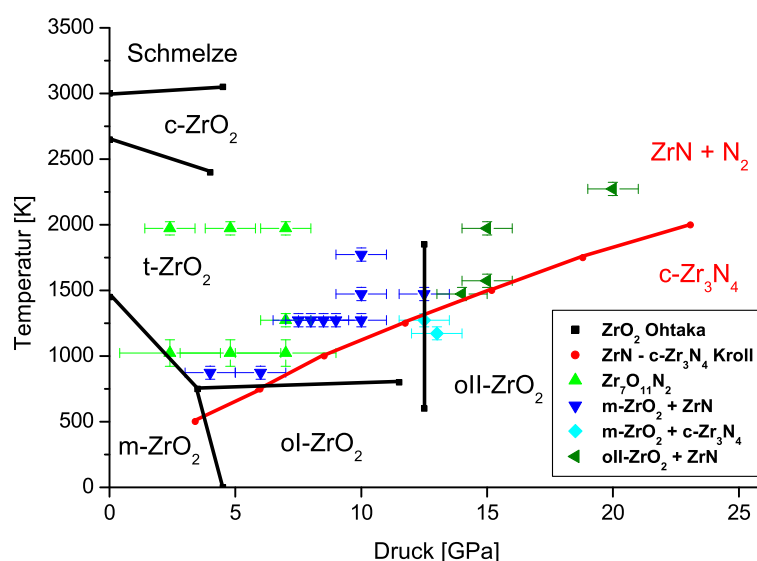
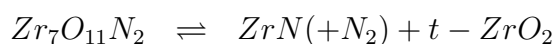


Abbildung 5.20: Superposition der experimentellen Ergebnisse der MAP-Versuche mit den jeweiligen Phasendiagrammen von ZrO_2 und Zr_3N_4 nach *Ohtaka* bzw. *Kroll*.

An der Stabilitätsgrenze des Oxonitrids besteht also ein Phasengleichgewicht entsprechend



Für jede dieser Verbindungen ist sowohl die Kompressibilität als auch die thermische Expansion bekannt. Eine mathematische Gegenüberstellung des Kompressionsverhaltens von Oxid, Nitrid und Oxonitrid bei verschiedenen Temperaturen erfolgte unter den Annahmen, dass:

1. das Verhältnis von ZrO_2 und ZrN konstant ist mit $\text{ca. } 53,2 \pm 0,4 \%$ zu $46,8 \pm 0,4 \%$. Dieser Wert wurde sowohl aus Experimenten bei 15 GPa und 1970 K als auch bei 20 GPa und 2270 K gewonnen.

2. überschüssiger Stickstoff und Sauerstoff in - nichtstöchiometrischem - ZrN gelöst sind.

3. unter Druck keine Umwandlung von der rhomboedrischen in die ungeordnete kubische Modifikation bei hohen Temperaturen erfolgt, wie bereits in Kap. 5.2 diskutiert wurde.

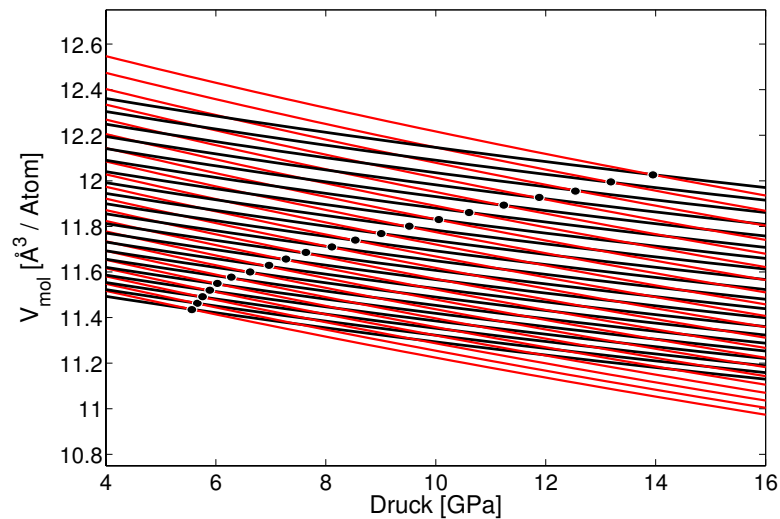


Abbildung 5.21: Druckabhängiger Verlauf der molaren Volumina von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (schwarz) und $\text{ZrN} + \text{t-ZrO}_2$ (grau). Die Kurvenpaare wurden zwischen 873 K und 2873 K in Schritten zu je 100 K berechnet. Die markierten Kreuzungspunkte jedes Kurvenpaares stellen die Gleichgewichtsvolumina und damit die Phasengrenze dar.

Abb. 5.21 zeigt die für Temperaturen zwischen 600 und 2600 K berechneten Volumenverläufe. Die Kreuzungspunkte der Kurven markieren die jeweiligen Gleichgewichtsvolumina und stellen somit die Phasengrenze dar. Diese zeigt einen tendenziell flacheren Verlauf zu sehr hohen Temperaturen hin. Bei extrem hohen Temperaturen besteht also theoretisch die Möglichkeit, dass das β' -Zr-Oxonitrid auch bei extremen Drücken noch stabil ist. Mit freundlicher Unterstützung von Dr. Toshimori Sekine (NIMS, Tsukuba) konnte in 2 dynamischen Schockwellen-Experimenten eine Probe

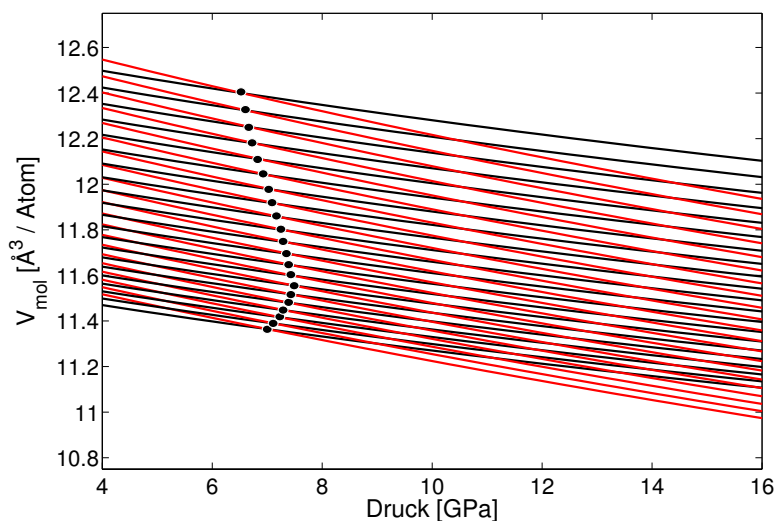


Abbildung 5.22: Einfluss der Probenverunreinigung durch Mg aus der oktaedrischen Druckzelle auf die thermodynamische Stabilität von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$. Wie für die reine Verbindung wurden die Kurvenpaare für Temperaturen zwischen 873 K und 2873 K in 100 K Schritten berechnet.

aus der Serie der Festphasenreaktionen auf ihr Verhalten bei sehr hohen Drücken (36 und 45 GPa) untersucht werden. Genaue Angaben zur Temperatur während der Experimente konnten von Dr. Sekine nicht gemacht werden, sie lagen aber weit jenseits von 3000 K^[102]. In beiden Fällen wurde nur reines $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ erhalten. Als Sekundärphase blieb bereits im Edukt vorhandenes ZrN bestehen. Die entsprechenden Diffraktogramme sind dem Anhang zu entnehmen.

Eine hypothetische Verunreinigung des Probenmaterials durch MgO aus der oktaedrischen Druckzelle lässt sich rechnerisch simulieren, indem der Koeffizient der thermischen Expansion für Mg-dotiertes statt für reines $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (siehe Kap. 5.2) verwendet wird. Der Verlauf der Phasengrenze ändert sich, wie in Abb. 5.22 zu sehen, drastisch. An diesem Beispiel wird die potentielle Beeinflussung der thermodynamischen Stabilität von Verbindungen durch veränderte Zusammensetzung verdeutlicht.

Die in Abb. 5.23 dargestellte Auftragung der errechneten Phasengrenze zusammen mit den experimentellen Ergebnissen der MAP-Versuche zeigt innerhalb der Fehlergrenzen eine sehr gute Übereinstimmung.

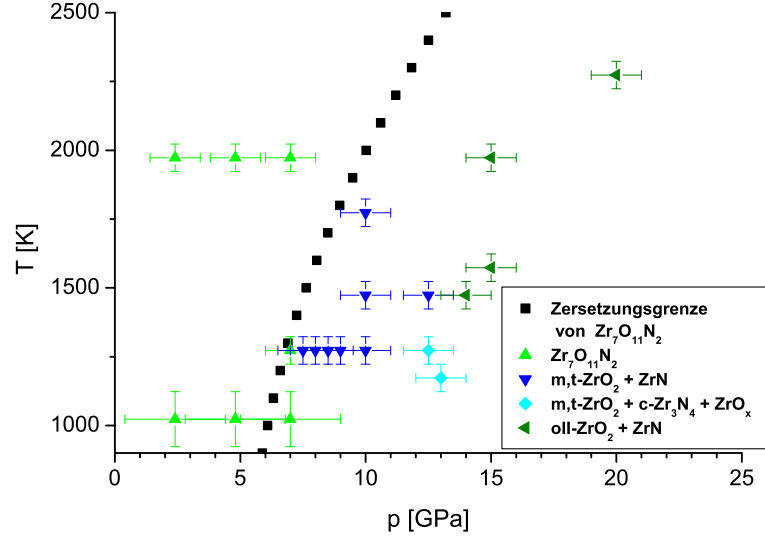
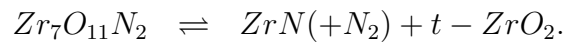
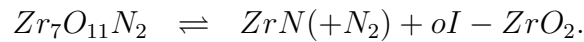


Abbildung 5.23: Eine Gegenüberstellung der experimentellen Daten mit den thermodynamischen Berechnungen zur Zersetzungsgrenze zeigt deutlich die Übereinstimmung der Ergebnisse.

In der überwiegenden Mehrheit der HP-HT-Experimente zersetzt sich das Zirkoniumoxonitrid folglich nach der bereits beschriebenen Gleichgewichtsreaktion



Die Zersetzung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ bei den experimentellen Parametern 600 °C (970 K) und 4 bzw. 6 GPa ereignet sich vermutlich durch eine Reaktion nach



Je nach Autor variiert die Phasengrenze zwischen oI-ZrO₂ und der tetragonalen Modifikation in der Literatur um bis zu 100 K. Die Festphasenmischung aus ZrN und oI-ZrO₂ besitzt gegenüber $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ immer das geringere molare Volumen. Da weder die tetragonale noch die erste orthorhombische ZrO₂-Modifikation als durch Abschrecken stabilisierbar gelten, konnte experimentell jeweils nur monoklines Zirkoniumoxid nachgewiesen werden.

5.6 Untersuchungen zur Sauerstofflöslichkeit in ZrN

Noch ungelöst ist bisher das Problem der Zersetzung von Zr_3N_4 und den Zr-Suboxiden Zr_3O und $\text{ZrO}_{0,27}$ zugunsten des Zirkoniummononitrids. Zwar passen die experimentellen Ergebnisse der MAP-Versuche sehr gut zu den Prognosen von *Kroll*, andererseits berichten *Dziwenko et al.* über die erfolgreiche Synthese von Zr_3N_4 bei wesentlich höheren Temperaturen. Diese Temperaturen liegen noch innerhalb der Fehlergrenzen von *Kroll*, sind also kein völliger Widerspruch. Die zusätzlich vorhandenen Zr-Suboxide weisen ein unter Hochdruck ungünstig hohes molares Volumen auf. Lösen sie sich zugunsten von ZrN auf, führt dies zu einer Verringerung der Phasenübergangstemperatur.

Unter diesen Bedingungen wird die von *Kroll* vorgeschlagene Zersetzungstemperatur als annähernd korrekt angesehen, wenn sich in Zr-Mononitrid gelöster Sauerstoff nachweisen lässt. Zu diesem Zweck wurden die ZrN-haltigen Proben elektronenmikroskopisch untersucht, um an geeigneten Stellen den O-Gehalt mittels Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) nachzuweisen. Verbindungen, die als Standard verwendet werden konnten und gleichzeitig stabil im Elektronenstrahl waren, wurden nicht gefunden. Daher konnte nur eine qualitative Bestimmung der Zusammensetzung durchgeführt werden. Das EEL-Spektrum in Abb. 5.24 zeigt, dass Sauerstoff im Mononitrid gelöst vorliegt. Das schlechte Signal-Untergrund-Verhältnis und das Fehlen der Zr-Kante bei $\text{ZrN}(\text{O})$ rührt von starker Absorption aufgrund der Teilchengröße. Die hohe Härte des Nitrids verhinderte eine optimale mechanische Vorbereitung und führte zu Partikeln mit großen Durchmessern.

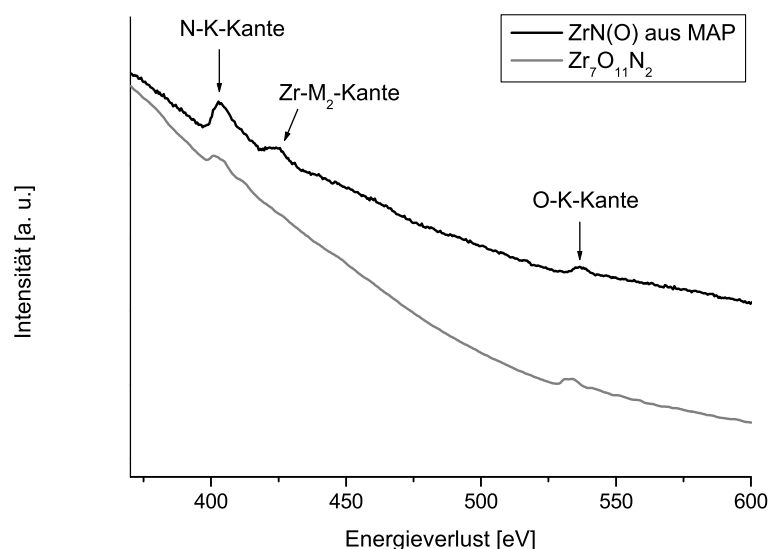


Abbildung 5.24: Die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie zeigt deutlich die Existenz von Sauerstoff in ZrN. Im Vergleich dazu ist das EEL-Spektrum von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (grau) dargestellt. Bedingt durch die Teilchengröße des Nitrids trat starke Absorption auf, so dass die Zr-M₂-Kante nicht mehr vom Untergrund zu trennen war.

5.7 Zusammenfassung des HP-HT-Verhaltens von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$

Durch die detaillierte Betrachtung sowohl der Kompression unter Druck als auch der thermischen Expansion konnte, im Vergleich mit den p-T-Phasendiagrammen von ZrO_2 bzw. Zr_3N_4 und den ihnen zu Grunde liegenden Parametern der Zustandsgleichungen das experimentell beobachtete Verhalten von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ während der MAP-Versuche erklärt und bestätigt werden. Unter Verwendung aller bereits bekannter Fakten und der in dieser Arbeit neu gewonnenen Erkenntnisse ließ sich daraus ein Entwurf für ein Hochdruck-Hochtemperatur-Reaktionsphasendiagramm erstellen, wie er Abb. 5.25 zu entnehmen ist.

Die größten zu erwartenden Abweichungen sind an den Phasengrenzen zwischen ZrN(O) und Zr_3N_4 , sowie zu oI- ZrO_2 und t- ZrO_2 zu erwarten.

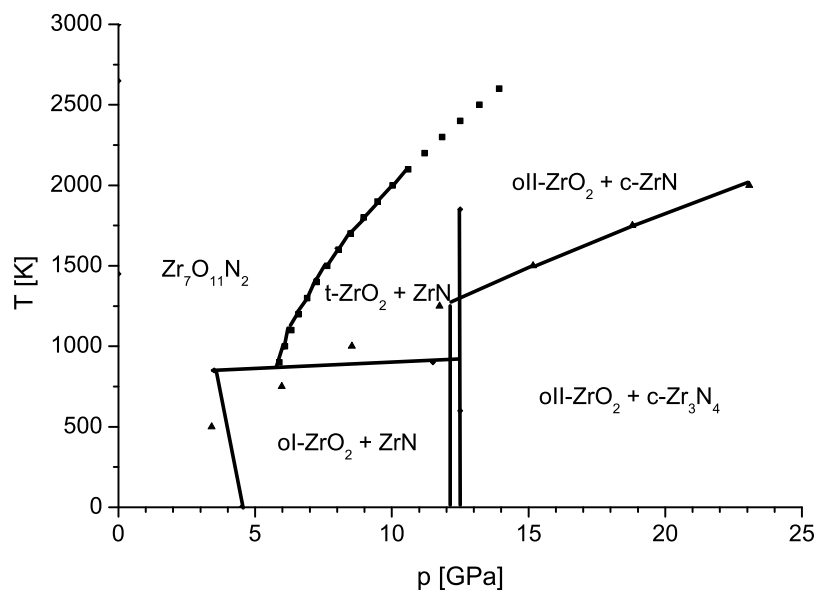


Abbildung 5.25: Aus der Korrelation der Literaturdaten mit den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen wurde ein Entwurf für ein Reaktionsphasendiagramm von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ angefertigt. Der theoretische Verlauf der Phasengrenze von Zr_3N_4 und $\text{ZrN} + \text{N}_2$ nach Kroll ist durch schwarze Dreiecke markiert. Da Zr_3N_4 erst ab ca. 12 GPa gebildet wird, hat diese Grenze bei niedrigeren Drücken - dargestellt durch schwarze Dreiecke - für die Zersetzungsreaktion praktisch keine Bedeutung.

Aus MAP-Experimenten bei niedrigen Drücken konnten Sinterkörper aus nicht zersetztem $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ gewonnen werden, an denen die mechanischen Eigenschaften bestimmt werden konnten.

5.8 Mechanische Eigenschaften von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$

Aus Multi-Anvil-Experimenten mit $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ konnten dichtgesinterte Proben gewonnen werden, an denen die Bestimmung der mechanischen Härte mittels Lastendruckverfahren möglich war.

Bei den Härtemessungen durch Eindruckverfahren werden unterschiedlich geformte Indenter mit einer vorgegebenen Last bzw. Kraft in das zu untersuchende Material gepresst. Für weiche oder duktile Proben werden Stahl oder Diamantkugeln verwendet (-> Rockwell- bzw. Brinell-Härte). Für Keramiken finden üblicherweise pyramidenförmige Diamanten Anwendung. Indenter mit quadratischer Grundfläche werden als Vickers-Pyramide bezeichnet, solche mit gestreckter Rautenform als Knoop-Indenter. Die Härtemessung an sich ist standardisiert und weitere Details können der entsprechenden Literatur entnommen werden.

Zur Untersuchung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ wurden sowohl Knoop- als auch Vickersdiamanten verwendet. Für Lasten zwischen 3 g und 1 kg wurden jeweils 3 - 5 Eindrücke pro Indenter erzeugt. Aus der Messung der Diagonalen dieser Eindrücke wurde die Härte, wie im Folgenden aufgeführt, berechnet.

Knoop-Härte

$$H_K = 14229 \times \frac{P}{b^2} = 14229 \times \frac{gL}{b^2}$$

Hier steht H_K für die Härte (nach Knoop) in GPa, L für die Eindruckslast in kg, g für die Erdbeschleunigung und P für die resultierende Gewichtskraft in N. b ist die gemessene remanente Länge des Knoop-Eindrucks in μm .

Vickers-Härte

$$H_V = 1854,4 \times \frac{P}{(2a)^2}$$

H_V entspricht der Vickers-Härte in GPa und P wiederum der Eindruckskraft in N. a steht für die gemittelte Eindrucksdiagonale.

Eine Auftragung der Härtewerte über der Eindruckslast ist in Abb. 5.26 grafisch dargestellt. Wie für spröde Keramiken zu erwarten ist, steigt die Härte zu kleineren Lasten hin stark an. Dieser Eindrucksgrößeneffekt (indentation size effect, ISE)^[103] impliziert eine Lastabhängigkeit der Härte ab Eindrucksdiagonalen kleiner 10 - 20 μm . Erst bei hohen Lasten werden, durch den flacheren Verlauf der

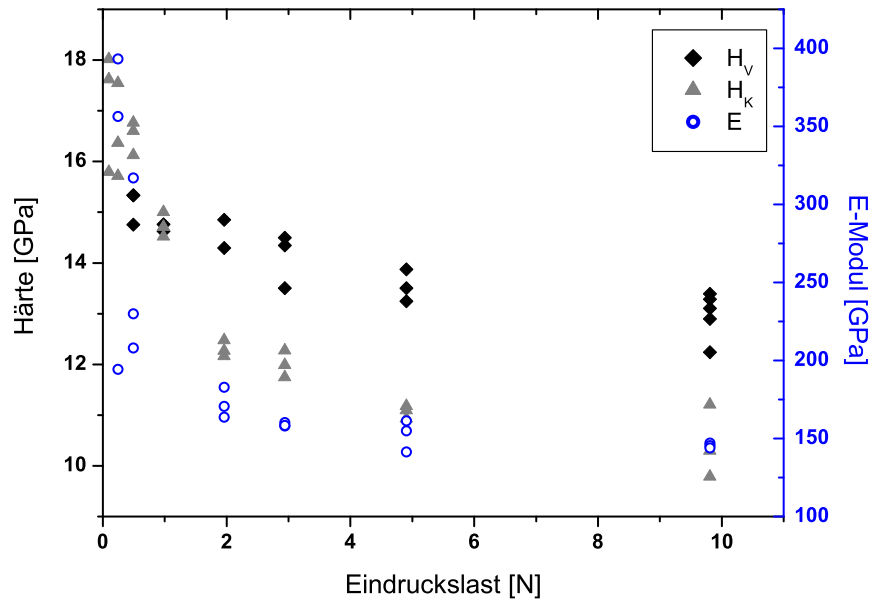


Abbildung 5.26: Grafische Darstellung der Härte und des Elastizitätsmoduls von $Zr_7O_{11}N_2$ in Abhängigkeit von der Eindruckslast.

Messwerte angedeutet, lastunabhängige Härtewerte gewonnen. Die Divergenz der Werte aus Knoop- und Vickers-Messungen kommt dadurch zustande, dass es bei Knoop-Eindrücken in spröden Keramiken zu Ausbrüchen des Materials an den Enden der langen Eindrucksdiagonale kommt. Folglich werden diese in der Regel zu groß bemessen. Sowohl die größere Streuung als auch das generell niedrigere Niveau der H_K -Werte im Vergleich mit den Härtewerten aus Vickers-Eindrücken lassen sich damit begründen. Bestimmungen der mechanischen Härte mit Knoop-Indentern besitzen aber den Vorteil, dass sich aus dem Verhältnis der beiden Eindrucksdiagonalen das Elastizitätsmodul (E-Modul) eines Materials abschätzen lässt.

Während der Indenter in das Probenmaterial eingepresst wird, erfährt dieses sowohl elastische als auch plastische Deformation. Nach erfolgter Entlastung bleibt nur der auf plastischer Verformung basierende Teil des Härteeindrucks erhalten. Die elastische Komponente ist nicht direkt messbar. Nach *Marshall et al.*^[104] kann aufgrund des großen Unterschieds der Diagonalen des Knoop-Diamanten die elastische Relaxation der langen Diagonale b gegenüber der kürzeren a -Diagonale vernachlässigt werden. Aus der Differenz des vom Indenter vorgegebenen idealen Verhältnisses

$\frac{a_{id}}{b_{id}}$ von $\frac{1}{7,11}$ zu den remanenten Diagonalen kann der elastische Anteil nachträglich berechnet werden. Die Formel dazu lautet:

$$\frac{a}{b} = \frac{a_{id}}{b_{id}} - \alpha \times \left(\frac{H_K}{E} \right)$$

Dabei bezeichnet $\frac{H_K}{E}$ das dimensionslose Verhältnis von ermittelter Knoop-Härte zum E-Modul und α eine ebenfalls dimensionslose Konstante mit dem Wert 0,45. Eventuelle Fehlabschätzungen der Diagonalen b bzw. Härte aufgrund von Ausbrüchen gehen auf beiden Seiten in die Gleichung mit ein und heben sich nahezu auf. Aus der teilweise lastabhängigen Härte folgt die Lastabhängigkeit des E-Moduls für kleine Lasten. Ein konstanter, lastunabhängiger Wert wird auch hier, wie ebenfalls in Abb. 5.26 zu sehen ist, erst ab ca. 10 N erreicht.

Mittels Lasteindruckverfahren wurde für $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ die Härte nach Vickers zu $12,67 \pm 0,6$ GPa, die Knoop-Härte zu $10,46 \pm 0,47$ GPa und das Elastizitätsmodul zu 146 ± 25 GPa bestimmt. Nachdem nun zusätzlich zum Kompressionsmodul weitere mechanische Eigenschaften des Zr-Oxonitrids ermittelt wurden, konnte nach der bereits in Kap. 3.1.4 angeführten Formel

$$K = \frac{E}{3 - 6\mu} = \frac{GE}{9G - 3E} = \frac{2G(1 + \mu)}{3(1 - 2\mu)}$$

sowohl das Schubmodul G als auch die Poissonzahl μ berechnet werden. Eine Aufstellung aller mechanischen Eigenschaften ist Tab. 5.5 zu entnehmen.

Tabelle 5.5: Tabellarische Aufstellung der mechanischen Eigenschaften von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$. Im Falle des Kompressionsmoduls wurde aus der Methode der kleinsten Quadrate kein expliziter Fehler für K_0 bestimmt, sondern lediglich ein Gesamtfehler χ^2 der EoS. In Klammern dargestellt sind die Werte der mechanischen Eigenschaften, die sich aus der Verwendung des Bulkmoduls von 254 GPa (EoS bis 10 GPa) ergeben.

K_0 [GPa]	≈ 268 (254)	E [GPa]	146 ± 25
H_K [GPa]	$10,46 \pm 0,47$	G [GPa]	$51,8 \pm 9,45$ (52 \pm 9,51)
H_V [GPa]	$12,67 \pm 0,6$	ν [-]	$0,41 \pm 0,02$ (0,40 \pm 0,02)

5.9 HP-HT-Verhalten von Zr_2ON_2

Über die nicht bzw. kaum reproduzierbare Darstellung von Zr_2ON_2 wurde bereits in Kap. 4.2.4 berichtet.

Zu Beginn der Hochdruckexperimente mit dieser Verbindung stellte sich zudem heraus, dass die in der Literatur erwähnte Stabilität gegenüber Sauerstoff nur in einem relativ engen Zeitfenster gewährt ist. Die erzeugte Probenmenge mit der ursprünglichen Zusammensetzung aus 86 % Zr_2ON_2 und 14 % ZrN wies nach ca. 6 Wochen eine durch partielle Oxidation veränderte Zusammensetzung von 53,3 % Zr_2ON_2 und 46,7 % $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ auf. Das zugehörige Röntgenpulverdiffraktogramm (aufgenommen mit $\text{CoK}_{\alpha 1}$ -Strahlung) ist in Abb. 5.27 zu sehen.

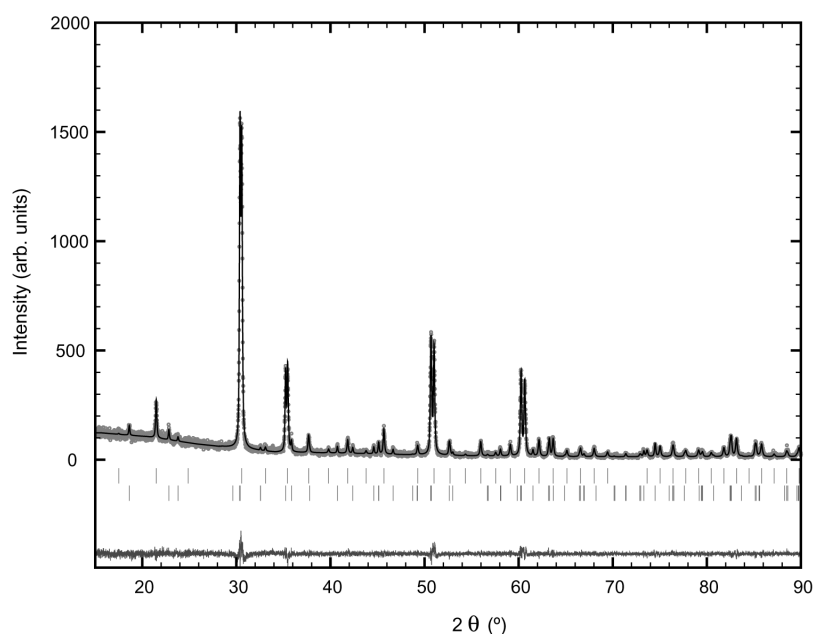


Abbildung 5.27: Die prognostizierte Stabilität von Zr_2ON_2 gegenüber Sauerstoff konnte nicht bestätigt werden. Die γ -Phase (obere Reflexmarkierungen) oxidierte teilweise zu $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ (untere Reflexmarkierungen).

Hochdruck-Hochtemperaturversuche mit diesem Phasengemisch zeigten, dass der zusätzliche Sauerstoff durch die Verunreinigung mit $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ bei höheren Drücken ab 7-7,5 GPa und einer Temperatur von ca. 750 °C (1023 K) in der Bixbyit-Struktur gelöst werden kann. Die unter diesen Parametern erhaltenen Hochdruckproben zeigten, wie in Abb. 5.28 dargestellt, eine phasenreine Verbindung mit der Struktur von

Zr_2ON_2 . Das erhaltene Produkt wies jedoch nicht mehr die für das γ -Zr-Oxonitrid charakteristische zitronengelbe Farbe auf, sondern erschien schwarz. Als Strukturformel für diese sauerstoffreiche Verbindung wird $\text{Zr}_2\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-y}$ vorgeschlagen.

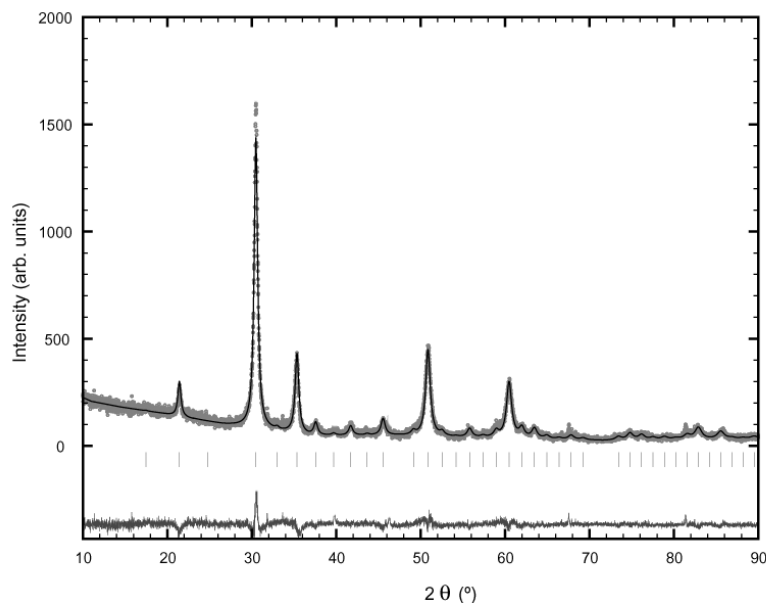


Abbildung 5.28: Durch die Hochdruck-Synthese entstand aus dem Gemisch aus Zr_2ON_2 und $\text{Zr}_7\text{O}_8\text{N}_4$ eine sauerstoffreiche Verbindung mit Bixbyit-Struktur. Als Strukturformel wird $\text{Zr}_2\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-y}$ vorgeschlagen.

Diese O-reiche Hochdruckverbindung weist mit $10,145 \text{ \AA}^3$ eine leicht vergrößerte Gitterkonstante gegenüber dem eingesetzten Edukt ($10,119 \text{ \AA}^3$) auf. In Korrelation mit dem bereits in Kap. 2.2, Abb. 2.1 abgebildeten zusammensetzungsabhängigen Phasendiagramm nach *Lerch* folgt daraus: der Koexistenzbereich der γ - und β -Phase wird bei hohen Drücken zugunsten einer sauerstoffreichen γ -Phase aufgegeben.

Eine erneute Synthese von Zr_2ON_2 zur Bestimmung von Kompressionsmodul oder thermischer Expansion am reinen Material gelang nicht.

Eine Bestimmung der direkten, optischen Bandlücke am sauerstoffreichen HP-HT-Produkt war erfolgreich. Die entsprechenden Untersuchungen mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

5.10 Elektronische Eigenschaften im System

$\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$

Dieser Abschnitt befasst sich mit den Untersuchungen zu den elektronischen Eigenschaften der Zr-Oxonitride und der experimentell hergestellten oxidischen und nitridischen Verbindungen.

Mittels eines UV/Vis/NIR-Spektrometers (Perkin-Elmer Lambda900 mit Ulbrich-Kugel) wurde die diffuse Reflexion des jeweiligen Materials in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 2000 nm bestimmt. Aufgrund der geringen Probenmenge aus Hochdruckexperimenten wurde eigens ein spezieller Probenhalter entworfen und konstruiert. Dadurch konnte aus Druckzellen für Experimente bis zu 14-15 GPa noch ausreichend Material für die UV/Vis/NIR-Spektroskopie gewonnen werden.

So war es möglich, auch kubisches Zr_3N_4 aus Hochdrucksynthesen dieser Methode zu unterziehen.

Durch Absorption einer elektromagnetischen Welle mit einer Wellenlänge, die mindestens der Bandlücke entspricht, wird ein Elektron aus dem Valenz- in das Leitungsband befördert. Photonen mit niedrigerer Energie werden nicht absorbiert. Die entsprechende Wellenlänge wird stattdessen reflektiert. Aus der diffusen Reflexion \mathbf{R} konnte mittels der Gleichung nach *Kubelka und Munk*^[105]

$$A \sim \frac{(1 - R)^2}{2 R}$$

ein der Absorption \mathbf{A} proportionaler Wert errechnet werden. Die Absorption wurde statt über der Wellenlänge λ über der nach

$$E [\text{eV}] = \frac{1239,8}{\lambda [\text{nm}]}$$

berechneten Energie \mathbf{E} aufgetragen. An die steilste Stelle der so entstandenen Absorptionskurve wurde eine Tangente angefügt. Aus dem Schnittpunkt der Tangente mit der Abszisse konnte so direkt die Größe der Bandlücke abgelesen werden.

Bei Stoffgemischen, in denen die einzelnen Verbindungen stark voneinander abweichende Bandlücken besitzen, ergeben sich mehrere Absorptionskanten. Solange das untersuchte Stoffgemisch nur eine Verbindung mit bisher unbekannter Bandlücke enthält, kann auch diese einfach nach dem Ausschlussverfahren ermittelt werden. Diese Tatsache spielte für die Bestimmung von Bandlücken in den aus der Zersetzung von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ entstandenen Phasengemischen eine wichtige Rolle.

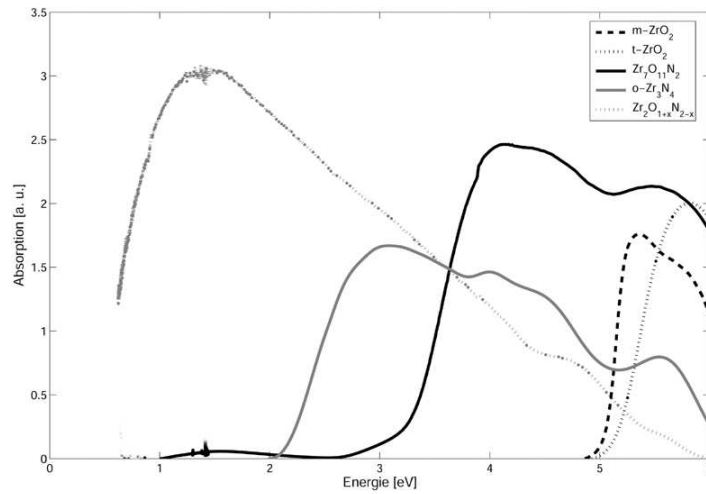


Abbildung 5.29: Absorptionsbanden einiger Verbindungen im System $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$. Der limitierte energetische Bereich von ca. 0,62 - 6,2 eV zwingt zu einer Extrapolation des Absorptionsverlaufs für die Verbindung $\text{Zr}_2\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-y}$.

Eine grafische Darstellung aller im System $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$ aufgenommenen Absorptionskurven ist Abb. 5.29 zu entnehmen. Die durch diese Untersuchungen erstmals ermittelten Werte sind kursiv dargestellt. Es wurde ein Ablesefehler von $\pm 0,1$ eV angenommen. Der Wert für $\text{Zr}_2\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-y}$ beruht auf einer Extrapolation des Absorptionsverlaufs. Er gibt somit lediglich einen Schätzwert wieder. Aufgrund der geringen Probenmenge, die aus Experimenten bei über 14-15 GPa gewonnen werden kann, konnte für oII- ZrO_2 mit Cotunnit-Struktur kein Wert ermittelt werden. Der von Mattesini theoretisch ermittelte Wert für c- Zr_3N_4 liegt bei 0,56 eV und damit knapp

Tabelle 5.6: Auflistung der durch UV/Vis/NIR-Spektroskopie bestimmten direkten, optischen Bandlücken im System $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$.

	E_g [eV]		E_g [eV]
Zr	-	o- Zr_3N_4	<i>2,15 ± 0,1</i>
ZrN	-	c- Zr_3N_4	- (0,56) ^[106]
m- ZrO_2	<i>5,05 ± 0,1</i>	$\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	<i>3,25 ± 0,1</i>
t- ZrO_2	<i>5,15 ± 0,1</i>	$\text{Zr}_2\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-y}$	<i>(0,43 ± 0,1)</i>

außerhalb des Wellenlängenbereiches von 200 - 2000 nm (= 0,62 - 6,2 eV). Folglich konnte experimentell keine Bandlücke für diese Verbindung ermittelt werden.

Die Größe der Bandlücken der einzelnen Verbindungen sind in Tab. 5.6 gezeigt. Die Absorption von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ liegt somit im Bereich ultravioletter Strahlung, während $\text{Zr}_2\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-y}$ und c- Zr_3N_4 im IR-Bereich absorbieren. Die bei Normaldruck stabile Modifikation von Zr_3N_4 absorbiert Licht einer Wellenlänge, die einer grünlich-gelben Farbe entspricht.

6 HP-HT-Verhalten der Hf-Oxonitride

Dieses Kapitel behandelt das Verhalten von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ unter Druck und hohen Temperaturen. Mittels zusätzlicher Untersuchungen zur Härte konnten ebenfalls die mechanischen Eigenschaften ermittelt werden. Abschließend konnten die optischen Bandlücken für $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ und $\alpha\text{-Hf}_3\text{N}_4$ bestimmt werden.

6.1 Kompressibilität von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$

Analog zu $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ waren *in-situ* Experimente zur Kompression von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ nur mit Röntgenpulverbeugung möglich. Wie die isostrukturelle Zr-Verbindung weist das β' -Hf-Oxonitrid keine deutlichen Raman-Banden auf.

Der für die Hf-Verbindung verwendete DAC-Aufbau war identisch mit dem Aufbau zur Messung der Kompression von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$, mit einer Ausnahme. Statt eines Gemisches aus Methanol, Ethanol und Wasser wurde in diesen Experimenten Neon als Druckmedium verwendet. In dem untersuchten Bereich bis ca. 28 GPa verfestigt Neon nicht, so dass während der Untersuchungen stets hydrostatische Bedingungen vorherrschten.

Zur Bestimmung des Kompressionsmoduls K_0 wurde mit den gewonnenen druckabhängigen Volumendaten eine Anpassung der Birch-Murnaghan Zustandsgleichung 3. Ordnung (BM3-EoS) nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (least squares) durchgeführt. Die Parameter der EoS wurden zu

$$V_0 = 1364,5 \text{ \AA}^3 \quad K_0 = 269,4 \text{ GPa} \quad \text{und} \quad K'_0 = 14,9$$

bestimmt. Der zugehörige Wert für χ^2 beträgt 2,2677. Abb. 6.1 zeigt die Druck-Volumen-Daten und die aus der least-squares-Anpassung gewonnene Trendlinie.

Der druckabhängige Verlauf der einzelnen Gitterkonstanten bzw. des Aspektverhältnisses ist in Abb. 6.2 grafisch dargestellt. $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ zeigt ebenso wie das Zr-

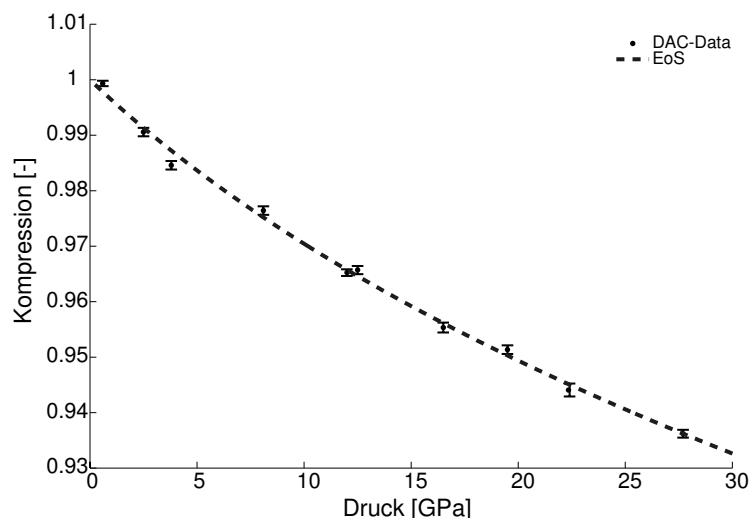


Abbildung 6.1: Grafische Darstellung der normierten Elementarzellenvolumina und EoS von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ unter Kompression.

Analogon eine bevorzugte Kompression entlang der **c**-Achse. Im Unterschied zu $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ kontrahiert die Elementarzelle der Hf-Verbindung aber von Beginn der Kompression an auch in **a**-Richtung. Bei Drücken zwischen 12 und 13 GPa stagniert die Kontraktion entlang der trigonalen [001]-Richtung, während die Verkürzung in [100]-Richtung fortschreitet. Das Aspektverhältnis $\frac{c}{a}$ weist so bereits bei ca. 12,5 GPa ein Minimum auf. Mit einer weiteren Druckerhöhung beginnt es wieder anzusteigen. Da das Minimum im Aspektverhältnis mit dem Maximum der rhomboedrischen Verzerrung identisch ist, lässt sich daraus folgern, dass $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ mit steigendem Druck wieder hin zur Fluorit-Struktur tendiert. Innerhalb des untersuchten Druckbereichs bis ca. 28 GPa wurde dieser Phasenübergang jedoch nicht beobachtet.

Der experimentell bestimmte Kompressionsmodul von 269,4 GPa ist im Verhältnis zu 253,7 GPa für $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ leicht erhöht und spiegelt die größere Bindungsstärke der kürzeren Hf-Anion-Bindungen wieder. Zum Vergleich sind in Tab. 6.1 die Bulk-Moduln anderer Nitride und Oxide des Hafniums dargestellt.

Im Vergleich mit Literaturwerten zur Kompression anderer oxidischer und nitridischer Hf-Verbindungen erscheint der ermittelte Wert plausibel. Wie bei der isostrukturellen Zr-Verbindung liegt er auf dem Niveau des Kompressionsmoduls für die erste Hochdruckmodifikation von HfO_2 bzw. der tetragonalen Hochtemperaturphase.

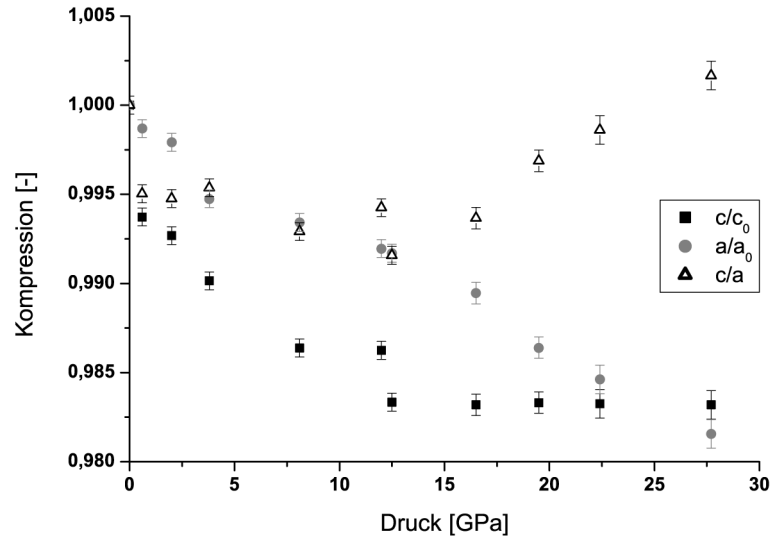


Abbildung 6.2: Vergleich der normierten Gitterparameter \mathbf{c} , \mathbf{a} und des normierten Aspektverhältnisses $\frac{c}{a}$ während der Kompression.

Der Phasenübergang von m- HfO_2 in die tetragonale Modifikation liegt bei ca. 1400 K. Es finden sich in der Literatur keine Angaben über eine mögliche Stabilisierung der tetragonalen Phase durch den Teilchengrößeneffekt. Aus diesem Grund existieren keine experimentellen Daten zur Kompressibilität von t- HfO_2 .

Ohtaka et al.^[108] berechneten das Kompressionsmodul für die beiden orthorhombischen Hochdruckmodifikation oI- und oII- HfO_2 nach der von Hazen und Finger^[47] entwickelten, auf statistischen Untersuchungen basierenden Gleichung

$$\frac{K_p d^3}{S^2 z_c z_a} \approx 750 \text{ GPa} \text{Å}^3$$

(siehe Kap. 3.1.6) aus der über die Ionizität S^2 , die Formalladungen der Kationen z_c und Anionen z_a und über den mittleren Kation-Anion-Abstand d . Die Änderung des Kompressionsmoduls mit dem Druck (K'_0) kann daraus nicht abgeschätzt werden.

Tabelle 6.1: Im Vergleich mit den in der Literatur erwähnten Kompressionsmoduln anderer Oxide und Nitride des Hafniums weist auch $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ plausible Werte auf. Die mit einem ! markierten Werte entstammen ab-initio Rechnungen basierend auf einem Strukturmodell mit überhöhter Koordinationszahl für Hf.

Verbindung	$V_{0,atom} [\text{\AA}^3]$	$K_0 [\text{GPa}]$	$K'_0 [-]$	Quelle
$\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$	11,358	269,4	14,9	diese Arbeit
c-HfO ₂	12,128	280	4,63	[61]
m-HfO ₂		251	4,4	[61]
m-HfO ₂	11,532	284 ± 30	5 ± 2	[62]
t-HfO ₂	–	–	–	
oI-HfO ₂	11,041	281 ± 10	$4,2 \pm 0,9$	[62]
oI-HfO ₂	11,487	256 !	4,15 !	[61]
oII-HfO ₂	9,884	340 ± 10	$2,6 \pm 0,3$	[62]
oII-HfO ₂	10,219	306	4,57	[61]
HfN	12,784	260	4	[66]
c-Hf ₃ N ₄	-	227	5,3	[107]

6.2 Thermische Expansion von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$

Zur Bestimmung der thermischen Expansion von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ wurden ebenfalls mit Synchrotronstrahlung einer Wellenlänge von $\lambda = 1,190145 \text{ \AA}$ bei Temperaturen bis 850 °C Röntgenpulverdiffraktogramme aufgenommen. Unglücklicherweise befindet sich diese Wellenlänge nahe einer Absorptionskante für Hafnium. Aus diesem Grund wurde an einer verdünnten Probe gemessen. Zur Verdünnung wurde noch unter Schutzgasatmosphäre amorphes Siliziumoxid unter das Oxonitrid gemischt. Das auf diese Weise verdünnte $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ wurde in eine Quarzglaskapillare ($d = 0,3 \text{ mm}$) gefüllt und diese danach gasdicht verschlossen.

Zwar befand sich durch das Arbeiten mit Schutzgasatmosphäre kein Luftsauerstoff innerhalb der Kapillare, aber vermutlich durch die Reaktion mit dem Verdünnungsmedium SiO_2 begann das Hf-Oxonitrid sich bereits bei Temperaturen ab ca. 450 °C (723 K) aufzulösen. Bei 850 °C (1023 K) ist diese Auflösung nahezu abgeschlossen

und es zeigen sich erste Reflexe, die monoklinem HfO_2 zuzuordnen sind. Die durch die Auflösung bedingte Degradation der Datenqualität, beispielhaft in Abb. 6.3 dargestellt, verhinderte die Auswertung der bei höheren Temperaturen aufgenommenen Diffraktogramme.

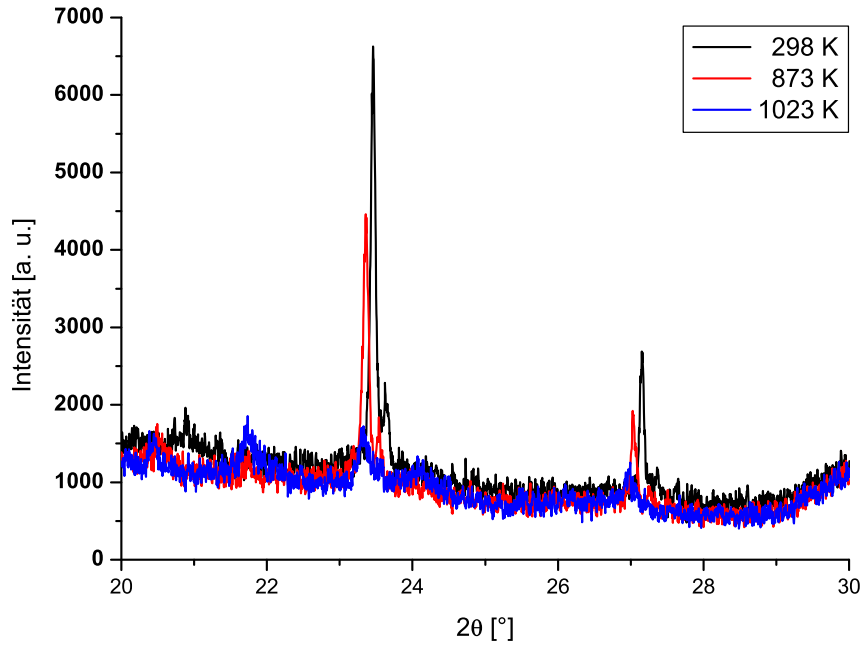


Abbildung 6.3: An den beispielhaft dargestellten Diffraktogrammen wird die Degradation der Datenqualität mit steigender Temperatur verdeutlicht.

Die eigentliche Bestimmung der thermischen Expansion durch nichtlineare Kurvenanpassung erfolgte aus diesem Grund nur mittels der Volumen-Daten bis zu einer Temperatur von 650 °C (923 K). Für den Koeffizienten der thermischen Expansion wurden nach

$$\alpha(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + \dots$$

die folgenden Parameter bestimmt:

$$a_0 = 10,389 \pm 2,296 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \quad \text{und} \quad a_1 = 0,734 \pm 0,189 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$$

Die daraus resultierende Trendlinie ist zusammen mit den HT-Volumendaten in Abb. 6.4 dargestellt.

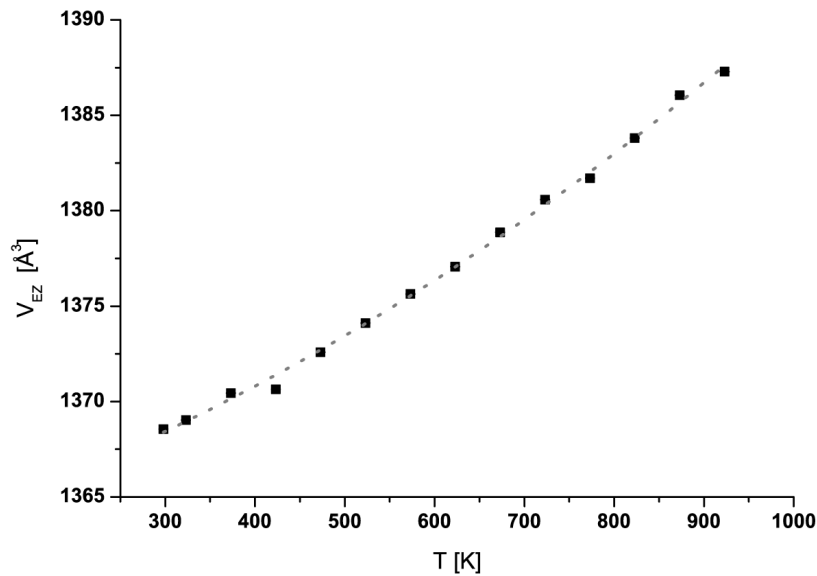


Abbildung 6.4: Temperaturverlauf des Elementarzellenvolumens V_{EZ} von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ und der ermittelten Trendlinie.

Die Untersuchungen zu einer potentiellen Anisotropie der thermischen Expansion in $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ erfolgten durch Auftragung der einzelnen Gitterkonstanten der rhomboedrischen Elementarzelle gegenüber der Temperatur. Aus dem Verlauf der normierten Gitterparameter, wie er Abb. 6.5 zu entnehmen ist, lässt sich eine leichte Abweichung ab ca. 450 °C (723 K) ausmachen. Ab dieser Temperatur zeigten sich, wie bereits erwähnt, erste Anzeichen für eine Reaktion von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ mit dem Verdünnungsmedium SiO_2 . Ob die beobachtete Abweichung der normierten Gitterkonstanten voneinander allein vom Oxonitrid herrührt, oder eventuell durch die Reaktion bedingt ist, kann an dieser Stelle nicht vollständig geklärt werden. Bis zu einer Temperatur von 650 °C (923 K) beträgt sie jedoch lediglich ca. 0,1 %. Auch bei $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ traten Abweichungen dieser Größenordnung auf. Auf eine tatsächliche Anisotropie konnte dort nicht geschlossen werden. Aus diesem Grund wird auch die thermische Expansion von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ im beobachteten Temperaturbereich als isotrop angesehen.

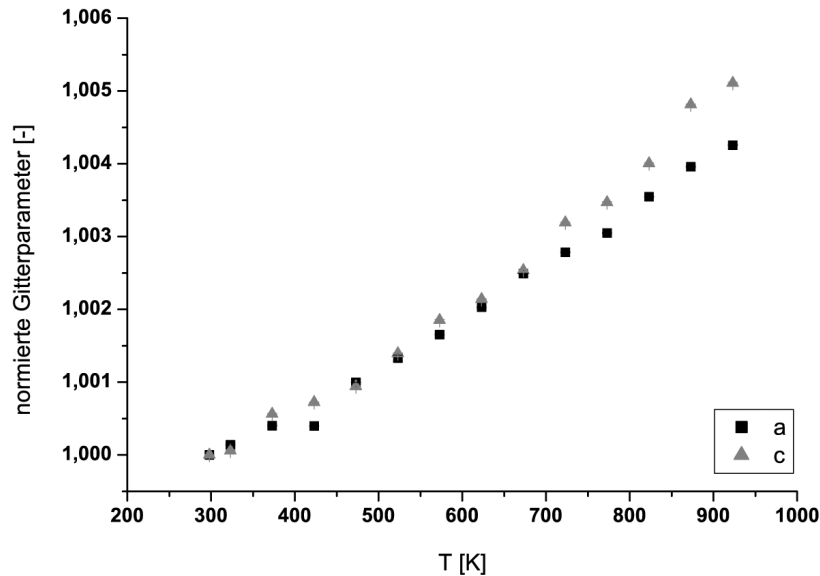


Abbildung 6.5: Auftragung der normierten Gitterparameter von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ gegen die Temperatur. Die sichtbare Abweichung liegt bei ca. 0,1 %.

In Korrelation mit der in Kap. 6.1 untersuchten anisotropen Kompression von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ lässt sich aufgrund der isotropen Ausdehnung folgern, dass der Phasenübergang in die kubische Hochtemperatur-Modifikation bis zu einem Druck von ca. 10 GPa zu höheren Temperaturen hin verschoben ist. Da ab 10 GPa das Aspektverhältnis der rhomboedrischen Gitterparameter wieder ansteigt, ist für einen potentielle Phasenübergang wieder von niedrigeren Temperaturen auszugehen. Für kombinierte Hochdruck-Hochtemperatur-Experimente bedeutet dies, dass bis 10 GPa eine Betrachtung der rhomboedrischen Phase allein genügt.

6.3 Das HP-HT-Verhalten von HfO_2 und HfN_x

Aufgrund der chemischen Verwandtschaft zwischen Zr und Hf wird im Allgemeinen auch das Verhalten von Hf-Verbindungen als analog zu den jeweiligen Zr-Verbindungen angenommen. Basierend auf diesen Annahmen begannen die Arbeiten zum kombinierten Hochdruck-Hochtemperaturverhalten von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ mit der Betrachtung der einzelnen binären Komponenten.

6.3.1 Das p-T-Diagramm von HfO_2

Speziell bei Hafniumoxid macht sich die Voraussetzung eines dem Zirkoniumoxid analogen Verhaltens bemerkbar. Viele Untersuchungen wurden nie explizit durchgeführt. Entsprechend wenige wirklich experimentell bestimmte Werte für z. B. Kompressibilität bzw. thermische Expansion wurden publiziert. Durch die bereits bekannten potentiellen Strukturen von ZrO_2 - auch im p-T-Diagramm - inspiriert, existieren in der Literatur überwiegend auf ab-initio Rechnungen basierende Arbeiten.

Eine der frühesten Erwähnungen von HfO_2 in der Literatur geht auf *Passerini*^[109] zurück. Bereits 1930 beschrieb er eine kubische Modifikation mit Fluorit-Struktur. Eine erste Strukturbestimmung von monoklinem HfO_2 folgte 1970 durch *Ruh et al.*^[110]. Bezüglich der Phasenübergangstemperaturen der unter Normaldruck stabilen Modifikationen finden sich lediglich die Einträge im *Golden Book of Phase Transitions*^[111]. Demnach geht monoklines HfO_2 bei ca. 1920 K in die tetragonale Phase über, während diese bei ca. 2770 K in die Fluorit-Struktur wechselt. Der Schmelzpunkt wird mit ca. 3100-3200 K angegeben. Die im Vergleich zu ZrO_2 wesentlich höher liegenden Phasenübergangstemperaturen erschwerten zusätzlich die experimentelle Erfassung von Eigenschaften der Hochtemperaturmodifikationen.

Beflügelt durch die Erfolge bei der Suche nach Hochdruckphasen des Zirkoniumoxids wurden wesentlich mehr Ergebnisse zum Hochdruckverhalten von Hafniumoxid publiziert. Wie schon bei ZrO_2 wurde auch die Struktur der ersten orthorhombischen Hochdruckmodifikation von HfO_2 kontrovers diskutiert. *Suyama et al.*^[112] schlugen als Raumgruppe $Pbcn$ vor. Eine Modifikation mit der RG Pmn_2 wurde von *Tang et al.*^[113] noch bei 38,5 GPa beobachtet. *Ohtaka et al.* konnten 1995 durch Neutronenbeugungsuntersuchungen^[114] $Pbcn$ belegen.

Über die Entdeckung einer HfO_2 -Modifikation mit Cotunnit-Struktur schrieb *Liu*^[80] 1980. Diese Struktur mit der Raumgruppe Pna_2 belegten später auch *Desgreniers et al.*^[62] und schließlich *Haines et al.*^[81] mittels Neutronenbeugung. *Léger et al.*^[115] diskutierten weitere orthorhombische Hochdruckmodifikationen (o-III und o-IV), konkrete Strukturvorschläge blieben jedoch aus. Das in Abb. 6.6 dargestellte p-T-Phasendiagramm stammt von *Ohtaka*^[108].

Im System Hf–O sind keine Suboxide bekannt. Hier unterscheidet sich das System bereits in einem Punkt, der für das HP-HT-Verhalten von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ eine wichtige Rolle spielt. Ein Puffer für überschüssigen Sauerstoff, wie ihn die Verbindungen Zr_3O und ZrO_0 , 27 darstellten, existiert nicht.

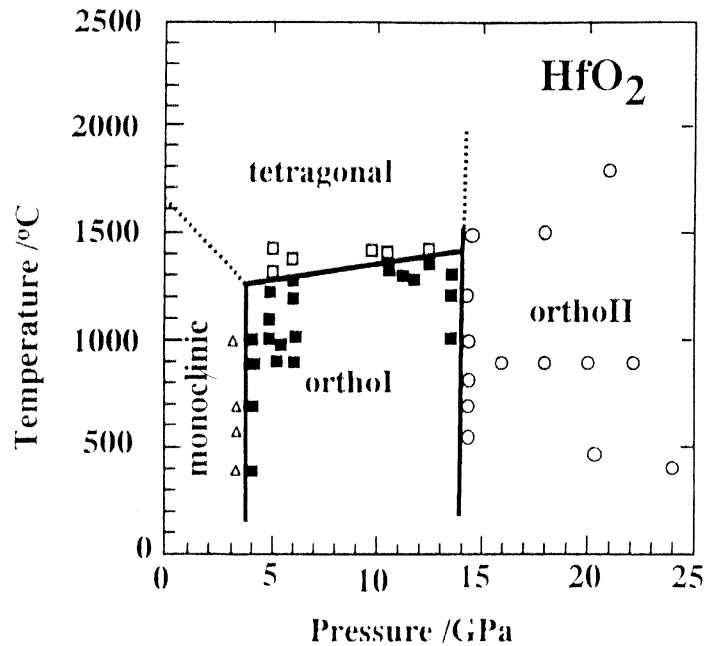


Abbildung 6.6: Phasendiagramm von HfO_2 nach Ohtaka *et al.*^[108]. Über einen Verlauf der Phasengrenze von t- HfO_2 und c- HfO_2 wurde keine Aussagen gemacht. Bildquelle:^[108]

6.3.2 HfN und Hf_3N_4

Wie das Zirkoniummononitrid ZrN kristallisiert auch HfN in der Natriumchlorid-Struktur. Durch Abweichungen vom 1:1-Verhältnis ändert sich die Gitterkonstante nur wenig^[86,116]. Wird allerdings ein Verhältnis von $\text{HfN}_{0,8}$ unterschritten, bilden sich Subnitride mit rhomboedrischen Einheitszellen aus^[117]. Sowohl Hf_4N_3 als auch Hf_3N_2 weisen die Raumgruppe $R\bar{3}m$ auf und können, abweichend von HfN , als geordnete Einlagerungsmischkristalle beschrieben werden. Die Synthese eines stöchiometrischen Hafniumnitrids Hf_3N_4 wurde 2004 von Li *et al.*^[91] publiziert. Diese kristallisiert isostrukturell zu o- Zr_3N_4 in der Eu_3O_4 -Struktur. Bereits ein Jahr zuvor gelang Zerr *et al.*^[8] die Darstellung der entsprechenden Hochdruckmodifikation mit Th_3P_4 -Struktur.

Analog zu Zr_3N_4 berechnete Kroll^[94] ein Reaktionsphasendiagramm für die HP-HT-Stabilität von Hf_3N_4 . Dieses ist Abb. 6.7 zu entnehmen. Die Subnitride Hf_4N_3 und Hf_3N_2 flossen in die Berechnungen, die zu dieser Darstellung führten, nicht mit

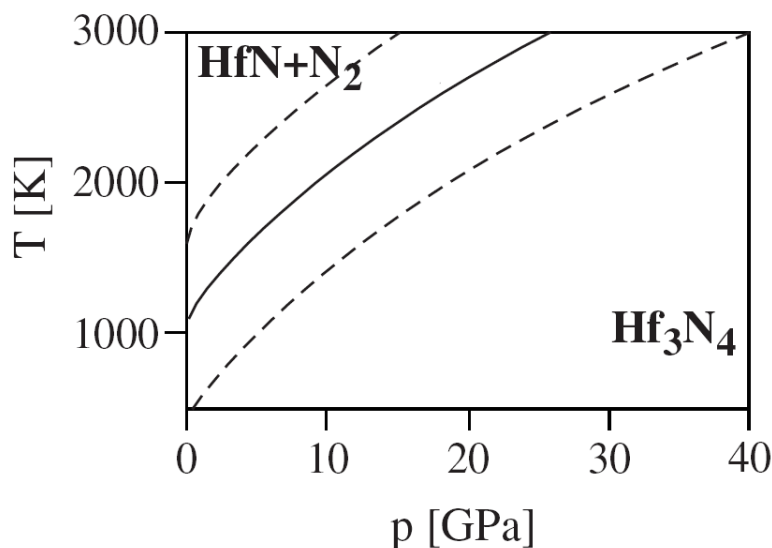


Abbildung 6.7: Reaktionsphasendiagramm von Hf_3N_4 nach Kroll^[94]. Im Vergleich zu Zr_3N_4 ist die Zersetzung zu höheren Temperaturen hin verschoben. Die kompakte Linie markiert das Phasengleichgewicht ($\Delta G = 0$). Als getrichelte Linien sind Abweichungen von ΔG um $+0,5$ bzw. $-0,5$ dargestellt. Bildquelle: ^[94]

ein. Für die Betrachtung des HP-HT-Verhaltens von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ könnten die Subnitride die Rolle eines Puffers für überschüssigen Stickstoff übernehmen.

Dieser Punkt stellt einen weiteren Unterschied zwischen Zr- und Hf-Verbindungen dar, der eine zentrale Rolle bei der Betrachtung des HP-HT-Verhaltens von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ spielen kann. Für HfN ist eine geringe Löslichkeit von Sauerstoff bereits bekannt^[118]. Ob eventuell auch in den Subnitriden Sauerstoff gelöst werden kann, ist nicht bekannt.

6.3.3 Vergleichende Betrachtung von Hf–N, Hf–O

Nur bei Annahme einer strikten Analogie zwischen Zr- und Hf-Verbindungen können aus der Superposition der Phasendiagramme nach Ohtaka *et al.*^[108] und Kroll^[94] erste Hinweise auf ein mögliches Reaktionsphasendiagramm für $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ gewonnen werden. Aus dieser in Abb. 6.8 dargestellten Überlagerung offenbaren sich bereits weitere Unterschiede zum isostrukturellen Zr-Oxonitrid.

Für das System Hf–O–N darf demzufolge aus einer potentiellen Zersetzung von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ kein Gemisch aus oI-HfO_2 und HfN als Reaktionsprodukt von Hochdruck-

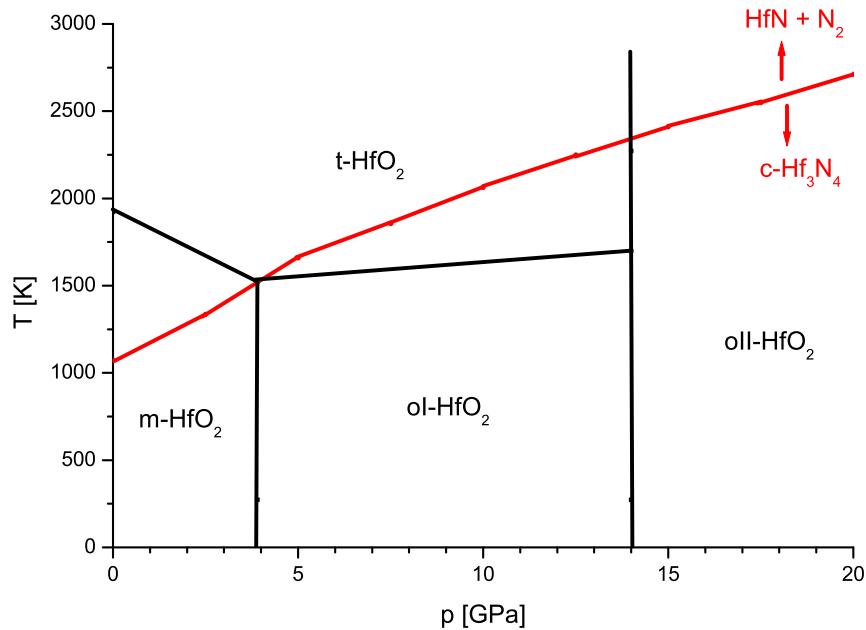


Abbildung 6.8: Aus dieser Überlagerung der p-T-Diagramme von Ohtaka (schwarz) und Kroll (rot) werden weitere Unterschiede zu den Zr-Verbindungen deutlich. Aus einer potentiellen Zersetzung von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ darf demzufolge kein Gemisch aus $ol\text{-HfO}_2$ und HfN entstehen.

synthesen entstehen. Des weiteren muss Hf_3N_4 in einem weit größeren Druck- und Temperaturbereich gewonnen werden können als dies für Zr_3N_4 möglich ist. Generell bedürfen diese Prognosen einer Überprüfung durch HP-HT-Experimente mit der Multi-Anvil-Apparatur.

Die Berechnung einer möglichen Reaktionsphasengrenze von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ scheitert an dem bei HfO_2 -Modifikationen vorherrschenden Datenmangel (siehe Tab. 6.2). Für die monokline Modifikation konnte in eigenen Experimenten (im Anhang) ein Wert für die thermische Expansion bestimmt werden. Undotiertes tetragonales und kubisches Hafniumoxid sind erst bei Temperaturen stabil, die in Laborexperimenten nicht mehr erreicht wurden. In der Literatur wird gewöhnlich, ohne Nennung von Zahlenwerten, auf die Parallelen zu ZrO_2 verwiesen.

Tabelle 6.2: Aufstellung der EoS-Parameter von Hf-Nitriden und -Oxiden. Speziell bezüglich der thermischen Expansion der Hafniumoxide herrscht Datenmangel. Die kursiv dargestellten Werte wurden durch eigene Experimente ermittelt.

Verbindung	K_0 [GPa]	K'_0 [-]		α, a_0 [10^{-6}K^{-1}]	a_1 [10^{-8}K^{-2}]	
<i>Hf₇O₁₁N₂</i>	<i>269,4</i>	<i>14,9</i>		<i>10,389 ± 2,296</i>	<i>0,734 ± 0,189</i>	
<i>m - HfO₂</i>	–	–	–	<i>15,908 ± 1,961</i>	<i>0,53 ± 0,11</i>	
m-HfO ₂	251	4,4	[61]	–	–	–
m-HfO ₂	284 ± 30	5 ± 2	[62]	–	–	–
c-HfO ₂	280	4,63	[61]	–	–	–
t-HfO ₂	–	–	–	–	–	–
oI-HfO ₂	281 ± 10	4,2 ± 0,9	[62]	–	–	–
oI-HfO ₂	256 !	4,15 !	[61]	–	–	–
oI-HfO ₂	220	–	[108]	–	–	–
oII-HfO ₂	340 ± 10	2,6 ± 0,3	[62]	–	–	–
oII-HfO ₂	306	4,57	[61]	–	–	–
oII-HfO ₂	312	–	[108]	–	–	–
HfN	260	4	[66]	21,964		[118]
c-Hf ₃ N ₄	227	5,3	[107]	–	–	–

6.4 HP-HT-Experimente in der Multi-Anvil-Press

Die Untersuchungen bezüglich der Zusammensetzung der aus Hf₇O₁₁N₂ gewonnenen MAP-Proben mittels Röntgenpulverbeugung konnten nur an pulverisierten Proben vorgenommen werden. Massive Proben in Scheibenform waren aufgrund der starken Absorption von sowohl Cu – K_{α,1}- als auch Mo – K_{α,1}-Strahlung durch Hf ungeeignet.

Zur Parameterwahl für die Multi-Anvil-Experimente mit Hf₇O₁₁N₂ wurde in einem ersten Schritt ein zu Zr₇O₁₁N₂ prinzipiell analoges Verhalten vorausgesetzt. Stichprobenartig wurde der potentielle Stabilitätsbereich des β' -Hf-Oxonitrids überprüft. Bei höheren Drücken wurden in weiteren Experimenten die Reaktionsprodukte der Zersetzung von Hf₇O₁₁N₂ gewonnen und anschließend einer Phasenanalyse unterzogen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im Folgenden aufgeführt und diskutiert.

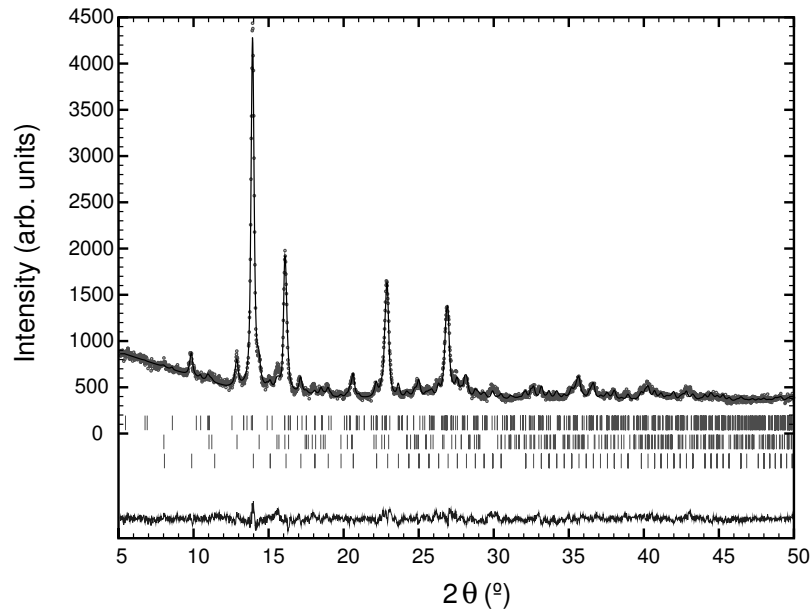


Abbildung 6.9: Bei 7,5 GPa und 1070 K wurde noch unverändertes $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ aus dem MAP-Experiment gewonnen (obere Reflexmarkierungen). Im Ausgangsmaterial vorhandenes m-HfO_2 (2. Reihe) und Hf_2ON_2 (untere Markierungen) blieben ebenso stabil. $\text{Mo K}\alpha_1$ -Strahlung

Stabiles $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ Im Vergleich zu einem Phasengemisch mit gleichen Anteilen an HfN und m-HfO_2 besitzt $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ bei Normaldruck das geringere molare Volumen. Durch die größere thermische Expansion beider potentiellen Zersetzungsprodukte gilt das auch bei erhöhtem Druck und angehobener Temperatur. Ein MAP-Experiment an der Phasengrenze zwischen monoklinem Hafniumoxid und der ersten Hochdruckmodifikation bei 4 GPa und 1070(?) K bestätigt dies. Stabiles $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ wurde, zusammen mit den Spuren an m-HfO_2 und Hf_2ON_2 des Edukts, noch bis zu einem Druck von 7,5 GPa und einer Temperatur von 1270 K nachgewiesen. Diese experimentellen Parameter lagen bereits im Stabilitätsbereich von oI-HfO_2 . Das entsprechende Diffraktogramm ist in Abb. 6.9 gezeigt.

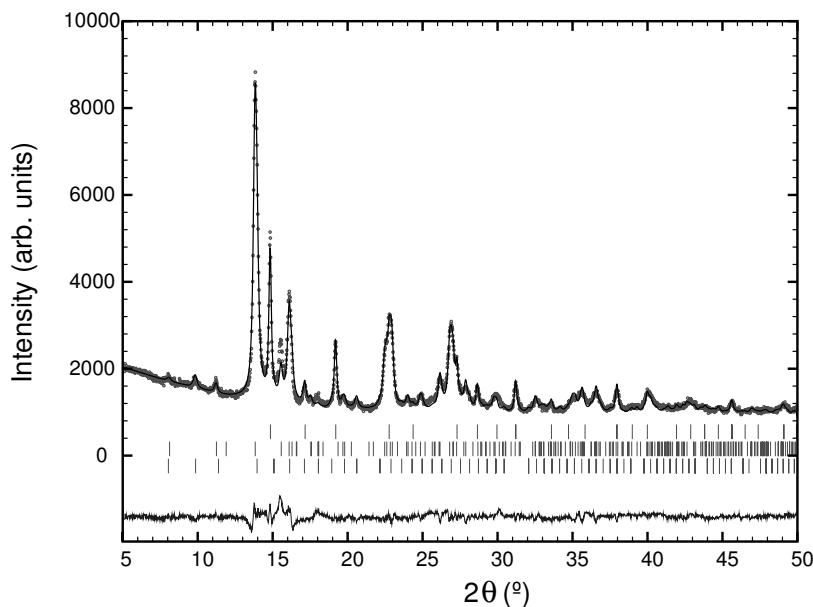


Abbildung 6.10: Bei 18 GPa und 1270 K wurde teilchengrößenstabilisiertes oI-HfO₂ (obere Reflexmarkierungen) neben der nitridischen Hochdruckphase c-Hf₃N₄ (mittlere Marker) gefunden. Auch vom Edukt stammendes residuales Hf₂ON₂ (3. Reihe der Reflexmarker) konnte in Spuren nachgewiesen werden. Mo K_{α1}-Strahlung

Zersetzung bei hohen Drücken Durch weitere Erhöhung des Drucks konnte bei ca. 18 GPa und 1270 K schließlich ein Gemisch aus zwei parallel vorliegenden Hochdruckphasen gewonnen werden. Neben zu erwartendem c-Hf₃N₄ wurde HfO₂ in der Raumgruppe P b c a nachgewiesen. Ab ca. 14-14,5 GPa tritt gewöhnlich die Umwandlung in die zweite orthorhombische Hochdruckmodifikation mit Cotunnit-Struktur (RG: P n a m) auf. Das aus dem Diffraktogramm in Abb. ?? ermittelte Ergebnis wirft also neue Fragen auf. Auch die potentiellen Fehler der MAP-Systeme liefern keine plausible Erklärung für die Beobachtungen. Ein Fehler in der Lage der Phasengrenze zwischen den beiden Hochdruckmodifikationen von 4 GPa wurde ausgeschlossen. Allerdings ist eine Erhöhung des notwendigen Umwandlungsdrucks von m-ZrO₂ nach oI-ZrO₂ ist durch *Kawasaki*^[79] bereits beschrieben worden. Auch *Bouvier et al.*^[63] ermittelten in ihren Experimenten durch die Verwendung von teilchengrößenstabilisiertem t-ZrO₂ im Vergleich zu anderen Autoren überhöhte Werte

für Phasengrenzen. Speziell für den Übergang oI-oII bestimmte er Werte zwischen 20 und 22 GPa. Der Teilchengrößeneffekt kann auch im vorliegenden Fall eine Rolle spielen. Damit ließe sich außerdem die Tatsache erklären, warum nur in diesem Experiment diese Modifikation nach dem Abschrecken und Entlasten erhalten blieb. In einer Verfeinerung des Strukturmodells nach der Rietveld-Methode konnte aus der Breite der HfO_2 -Reflexe bzw. des isotropen Lorentz-Anteils des Reflexprofils die Teilchengröße des Oxids zu ca. 12,5 nm bestimmt werden. Nach *Kawasaki* ist eine unbeeinflusste Phasentransformation erst ab einer Partikelgröße von mindestens 100 nm gewährleistet. Die Stabilisierung von HfO_2 bei 18 GPa in der Raumgruppe Pbc_a lässt sich also durch den Teilchengrößeneffekt erklären. Verantwortlich für die geringe Teilchengröße bei diesem Experiment ist wahrscheinlich die relativ kurze Haltezeit von ca. 60 Minuten bei einer Temperatur 1270 K.

Bei allen Experimenten bis ca. 1270 K blieb die im Ausgangsmaterial vorhandene γ -Phase Hf_2ON_2 unverändert erhalten.

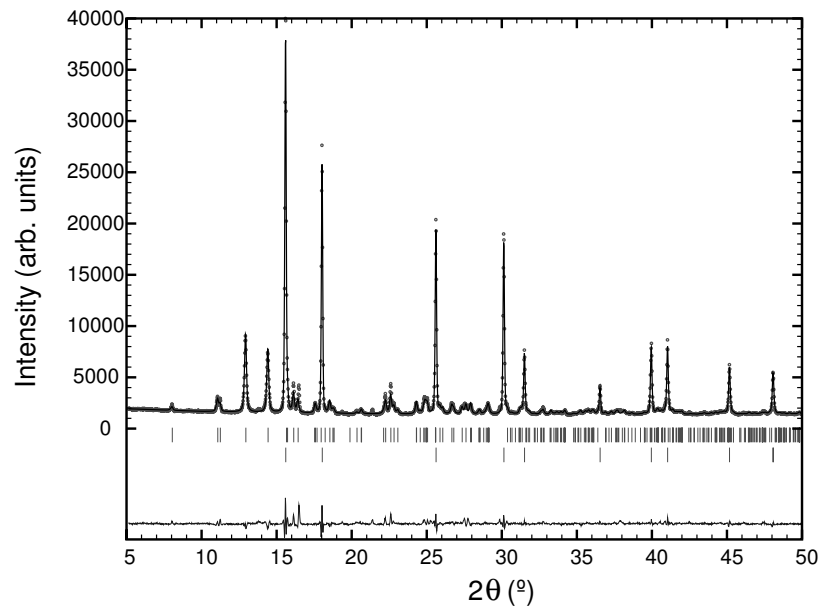


Abbildung 6.11: Nach Auslagerung bei 6 GPa und 1673 K bestand die erhaltene Probe lediglich aus m- HfO_2 und HfN . Es konnte kein Hf_2ON_2 mehr nachgewiesen werden. $\text{Mo K}_{\alpha 1}$ -Strahlung

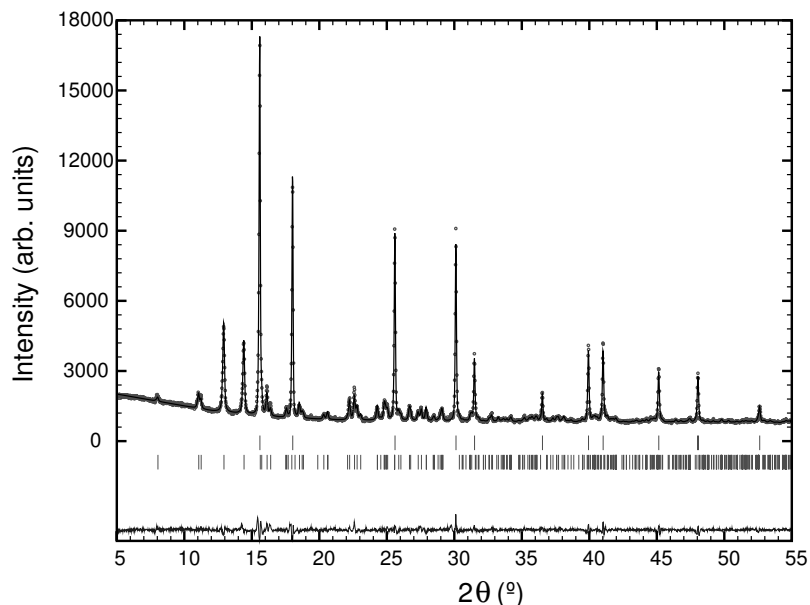
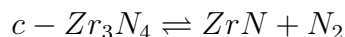


Abbildung 6.12: Eine Auslagerung bei 12,5 GPa und 1273 K führt zur Bildung von m-HfO₂ und HfN. Weder Hf₂ON₂ noch bei diesem Druck stabiles Hf₃N₄ konnten identifiziert werden. Mo K_{α1}-Strahlung

Temperaturstabilität Im System Zr-O-N ist das β' -Oxonitrid auch bei einem Druck von 7 GPa noch bei 1700 °C stabil. Ein Experiment bei 6 GPa und 1400 °C belegt, dass sich die isostrukturelle Hf-Verbindung bei diesen Bedingungen bereits zersetzt (siehe Abb. 6.11). Als Produkte wurden monoklines Hafniumoxid und Hf-Mononitrid identifiziert (43,6 % bzw. 56,4 %). Unter Berücksichtigung der Reaktionsphasengrenze nach *Kroll* soll unter diesen Bedingungen jedoch noch c-Hf₃N₄ die thermodynamisch stabile Nitridphase sein. Selbst eine Erhöhung des Drucks auf 12,5 GPa bei gleichzeitiger Temperaturverringerung auf 1200 °C (1473 K, siehe Abb. 6.12) resultierte in einer identischen Zusammensetzung. Bei diesem Druck liegt die berechnete Phasengrenze bereits ca. 600 K höher.

Schon für die Zr-Oxonitride wurde eine potentielle bei niedrigeren Temperaturen stattfindende Reaktion



in Anwesenheit von Sauerstoff diskutiert. Die Lösung von Sauerstoff in einem ungeordneten Oxonitrid mit NaCl-Struktur ist auch für Hf bekannt^[118]. Die Möglichkeit, dass eine Verbindung $\text{HfN}(\text{O})$ mit Kochsalz-Struktur auch hier der Grund für das beobachtete Verhalten ist, muss in Betracht gezogen werden.

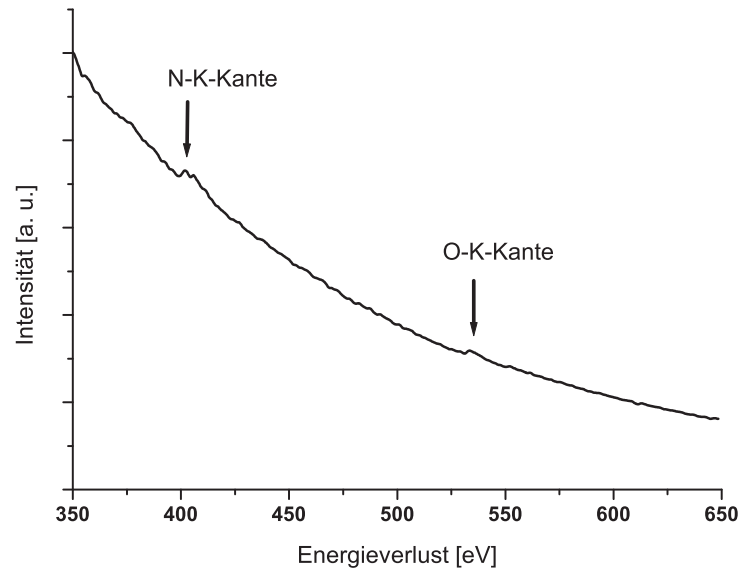


Abbildung 6.13: Durch EEL-Spektroskopie konnte bewiesen werden, dass auch in der als HfN identifizierten Verbindung Sauerstoff gelöst ist.

Zur Bestimmung der Sauerstofflöslichkeit wurde an der bei 12,5 GPa und 1473 K hergestellten MAP-Probe ein Elektronen-Energieverlustspektrum aufgenommen. Bedingt durch die hohe mechanische Härte von Hafniumnitrid (15,5 GPa^[66]) war eine mechanische Präparation der Probe für die EEL-Spektroskopie schwierig. Durch Mörsern konnte die Partikelgröße nicht optimal verringert werden. Das in Abb. 6.13 dargestellte Energieverlust-Spektrum weist deshalb einen hohen Untergrund auf. Trotzdem können darin sowohl die Absorptionskanten für Stickstoff als auch für Sauerstoff erkannt werden. Die Lösung von Sauerstoff und damit die Bildung eines ungeordneten Oxonitrids $\text{HfN}(\text{O})$ in Hochdruck-Experimenten konnte somit bewiesen werden.

In Experimenten oberhalb 1270 K wurde keine Verbindung Hf_2ON_2 mehr identifiziert.

6.5 Zusammenfassung des HP-HT-Verhaltens von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$

Zusammenfassend kann zum Hochdruck-Hochtemperaturverhalten von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ festgestellt werden, dass es sich wie die analoge Zr-Verbindung zwischen ca. 8 - 12 GPa unter Bildung der jeweils stabilen Nitrid- und Oxidmodifikationen zersetzt. Gleichzeitig unterscheidet es sich aber durch die geringere thermische Beständigkeit bei Temperaturen oberhalb ca. 1370 K. Die Zersetzung findet jeweils im Stabilitätsbereich der orthorhombischen(I) bzw. der tetragonalen Phase von HfO_2 statt. Genau diese Phasen sind bezüglich thermischer Expansion und Kompressibilität nur schlecht charakterisiert. Thermodynamische Berechnungen einer möglichen Reaktionsphasengrenze wie für $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ sind folglich unmöglich.

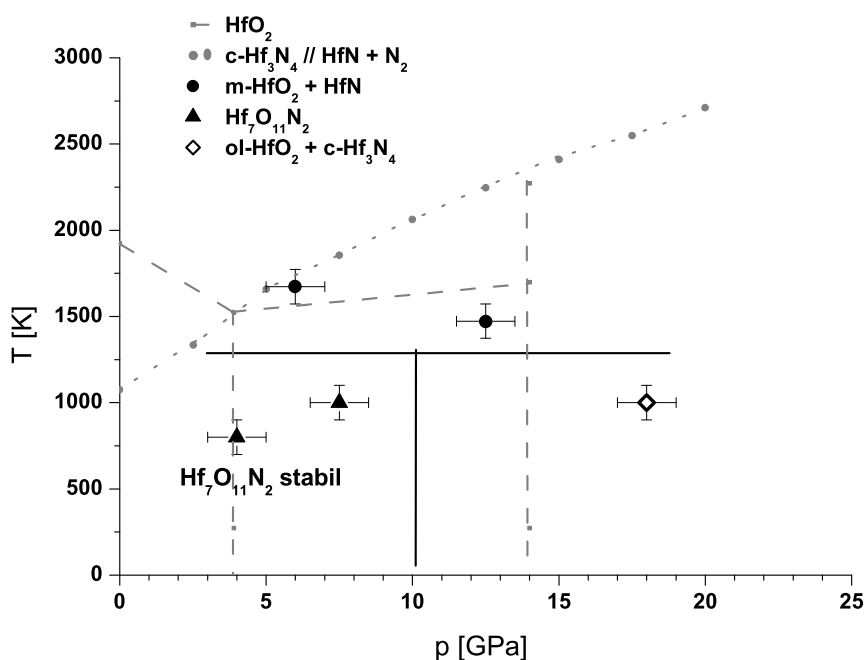


Abbildung 6.14: Rudimentäres Reaktionsphasendiagramm von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (schwarze Linien). Die Phasengrenzen von HfO_2 und Hf_3N_4 sind grau angedeutet.

Abb. 6.14 zeigt einen ersten, rudimentären Entwurf für ein Reaktionsphasendiagramm von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ bei hohen Drücken und hohen Temperaturen. Eine detail-

liertere Beschreibung ist - uneingeschränkter Zugang zu entsprechenden Anlagen und Einrichtungen vorausgesetzt - nur durch weitere, ausgedehnte Versuchsreihen möglich.

MAP-Proben, die keine Anzeichen einer Zersetzung aufwiesen, konnten für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ verwendet werden.

6.6 Mechanische Eigenschaften von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$

Analog zu $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ wurde auch an dicht gesinterten Proben von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ mittels Lasteneindrucksverfahren die mechanische Härte bestimmt und nachfolgend der Elastizitätsmodul, der Schubmodul und die Querkontraktionszahl berechnet. Generell konnten für das Hf-Oxonitrid Proben mit geringerer Porosität gewonnen werden. So konnten auch Messungen der Vickers-Härte (H_V) bei kleinen Lasten bis zu 0,03 N erfolgreich durchgeführt werden. In diesen Bereichen zeigt sich der Eindrucksgrößeneffekt (indentation size effect) sehr deutlich.

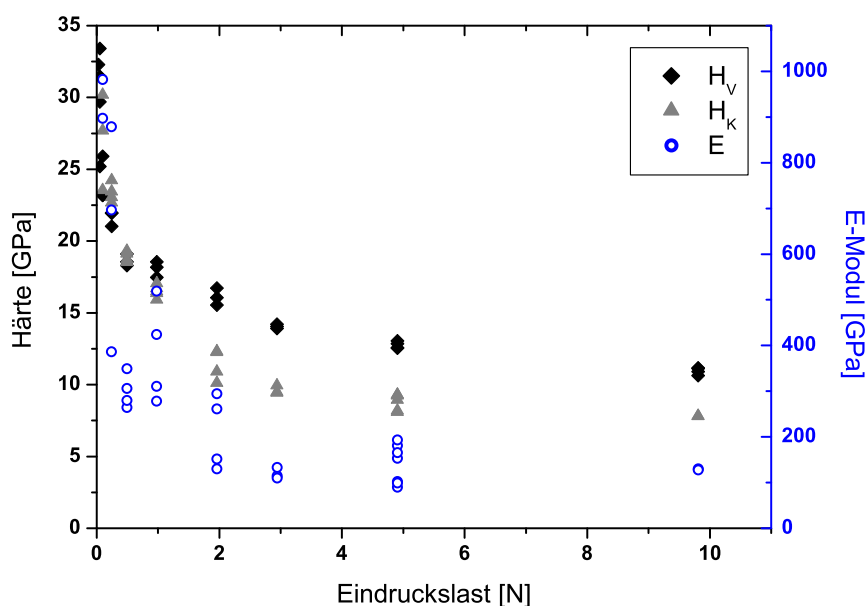


Abbildung 6.15: Grafische Darstellung der Härte und des Elastizitätsmoduls von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ in Abhängigkeit von der Eindruckslast.

Eine Auftragung der Härtewerte über der Eindruckslast ist in Abb. 6.15 grafisch dargestellt. Für $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ wurde die Vickers-Härte zu $10,29 \pm 0,05$ GPa, die Knoop-Härte zu $8,56 \pm 0,42$ GPa und das Elastizitätsmodul zu 171 ± 32 GPa bestimmt. Im Maximum wurden Härten um ca. 33 GPa (Mikro-Härte) erreicht. Nachfolgend wurden der Schubmodul zu $61,3 \pm 12,5$ GPa und die Querkontraktionszahl zu $0,39 \pm 0,02$ berechnet. Eine Auflistung der mechanischen Eigenschaften von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ ist Tab. 6.3 zu entnehmen.

Tabelle 6.3: Tabellarische Aufstellung der mechanischen Eigenschaften von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$. Im Falle des Kompressionsmoduls wurde aus der Methode der kleinsten Quadrate kein expliziter Fehler für K_0 bestimmt, sondern lediglich ein Gesamtfehler χ^2 der EoS.

K_0 [GPa]	≈ 270	E [GPa]	171 ± 32
H_K [GPa]	$8,56 \pm 0,42$	G [GPa]	$61,3 \pm 12,5$
H_V [GPa]	$10,29 \pm 0,05$	μ [-]	$0,39 \pm 0,02$

Trotz des im Vergleich mit anderen Verbindungen des Systems HfO_2 – Hf_3N_4 hohen Kompressionsmoduls fällt der ermittelte Härtewert relativ gering aus. Z. B. beträgt die lastunabhängige Härte für c- Hf_3N_4 21,3 GPa^[106] oder für HfN 15,5 GPa^[66]. Die Verformung der Probe bei Lasteindruckverfahren geschieht nicht nur durch reine Kompression. Sie weist durch die laterale Verdrängung von Material durch den Indenter auch eine große Scherkomponente auf. Das Schub- bzw. Schermodul von 61,3 GPa ist z. B. deutlich niedriger als das von sauerstoffhaltigem c- Zr_3N_4 mit 96 GPa. Trotz eines niedrigeren Kompressionsmoduls (219 GPa) besitzt das Nitrid mit 16,9 - 18,6 GPa die größere Härte^[67].

6.7 Elektronische Eigenschaften im System $\text{HfO}_2\text{--Hf}_3\text{N}_4$

Im System $\text{HfO}_2\text{--Hf}_3\text{N}_4$ wurden analog zum System $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$ durch UV/Vis/NIR-Spektroskopie drei Verbindungen auf ihre diffuse Reflektion im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 2000 nm ($\simeq 6,2 - 0,62$ eV) untersucht. Bei den besagten Verbindungen handelte es sich um $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ aus eigenen Synthesen, o- Hf_3N_4 (mit freundlicher Unterstützung durch D. A. Dzivenko) und m- HfO_2 . Die durch Umrechnung über die *Kubelka-Munk-Formel* (siehe Kap. 5.10,^[105]) errechneten Absorptionskurven sind in Abb. 6.16 dargestellt.

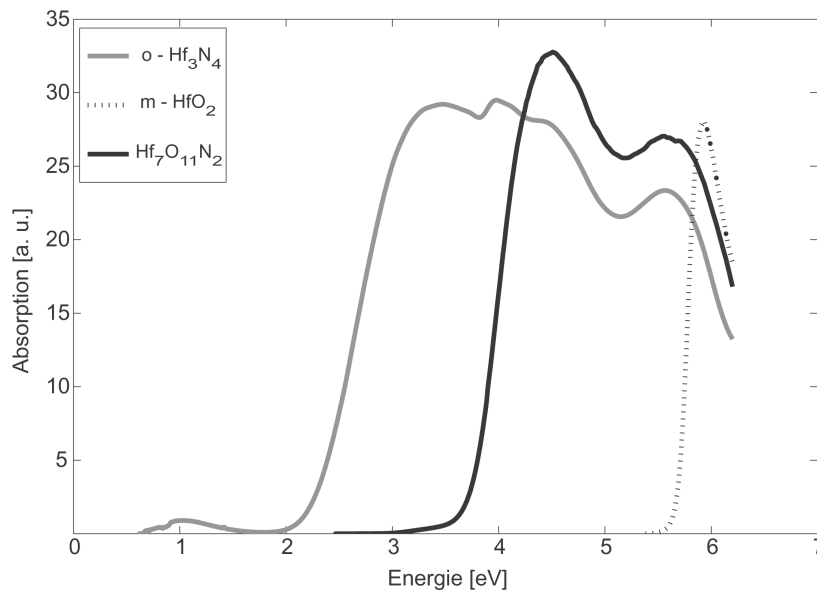


Abbildung 6.16: Im System $\text{HfO}_2\text{--Hf}_3\text{N}_4$ wurden aus den abgebildeten Absorptionskurven die direkten, optischen Bandlücken von $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$, o- Hf_3N_4 und, zum bildlichen Vergleich, m- HfO_2 bestimmt. Die zusätzlichen Krümmungen des Absorptionsverlaufs bei Nitrid und Oxonitrid im Bereich 5 - 6 eV sind auf eine Verunreinigung mit m- HfO_2 zurückzuführen.

Die auffälligen zusätzlichen Krümmungen im Absorptionsverlauf des Nitrids und des Oxonitrids sind auf eine Verunreinigung mit m- HfO_2 zurückzuführen. Eine Verfälschung der Ergebnisse ist dadurch nicht zu erwarten. Die aus der Auftragung

über der Energie der Wellenlänge ermittelten Bandlücken sind vergleichend mit den analogen Zr-Verbindungen in Tab. 6.4 aufgelistet. Die Absorption findet demnach für $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ im Bereich ultravioletter Strahlung statt, für $\text{c-Hf}_3\text{N}_4$ im IR-Bereich. $\text{o-Hf}_3\text{N}_4$ absorbiert entsprechend grünes Licht.

Tabelle 6.4: Vergleichende Auflistung der Bandlücken von Hf-Verbindungen und der analogen Zr-Verbindungen.

	E_g [eV]		E_g [eV]
m-HfO ₂	$5,65 \pm 0,1$	m-ZrO ₂	$5,05 \pm 0,1$
Hf ₇ O ₁₁ N ₂	$3,7 \pm 0,1$	Zr ₇ O ₁₁ N ₂	$3,25 \pm 0,1$
o-Hf ₃ N ₄	$2,3 \pm 0,1$	o-Zr ₃ N ₄	$2,15 \pm 0,1$
c-Hf ₃ N ₄	$0,84^{[106]}$	c-Zr ₃ N ₄	$0,56^{[106]}$

7 Zusammenfassung und Ausblick

Für die reproduzierbar synthetisierten β' -Oxonitride der Systeme Zr-O-N und Hf-O-N konnte sowohl die Kompression unter Druck als auch die thermische Expansion umfassend diskutiert werden. Durch die Einlagerung von Stickstoff in die Oxidmatrix werden zum Erhalt der Ladungsneutralität gleichzeitig Anion-Leerstellen generiert. Bei statistischer Verteilung dieser Leerstellen kommt es zur Stabilisierung der kubischen Hochtemperaturmodifikation mit Fluorit-Struktur hin zu niedrigeren Temperaturen.

Nach Unterschreiten einer Schwellentemperatur (ca. 975 °C für $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$) ordnen die Leerstellen entlang der Fluorit-[111]-Richtung. Die auf diese Weise veränderten Bindungsverhältnisse führen in den Oxonitriden zur Ausbildung einer rhomboedrischen Verzerrung und zur Kristallisation in der Raumgruppe $R\bar{3}$. Diese Verzerrung äußert sich in der Verkürzung der c-Achse der trigonal beschriebenen Einheitszelle. Im Vergleich mit einer identisch beschriebenen Elementarzelle der Fluorit-Phase beträgt die Schrumpfung ca. 0,7 % ($17,77 \text{ \AA} \rightarrow 17,65 \text{ \AA}$). Eine direkte Folge der strukturellen Verwandtschaft zu den kubischen Phasen und die zusätzliche Gitterverzerrung führen zu den hohen Kompressionsmoduln von 253,7 GPa (268 GPa oberes Limit) und 269,4 GPa bei $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ bzw. $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$. Die hohen Werte für K'_0 von 14,1 bzw. 14,8 beruhen auf der bevorzugten Kompression entlang der trigonalen c-Richtung und der daraus resultierenden Versteifung der a-Richtung der Elementarzellen.

Durch die isotrope thermische Expansion bis 1123 K wird die anisotrope Kompression nicht ausgeglichen, so dass eine temperaturabhängige Relaxation der rhomboedrischen Verzerrung unter Druck nicht möglich ist. Unter diesen Gesichtspunkten ist eine Transformation in die kubische Hochtemperaturphase mit statistischer Leerstellenverteilung unwahrscheinlich. Mit dieser rhomboedrischen Verzerrung geht eine Verringerung des molaren Volumens der Oxonitride einher. Eine der Besonderheiten der Oxide des Zirkoniums und des Hafniums ist, dass Phasenübergänge in die tetragonale bzw. die monokline Modifikation jeweils mit einer Volumenzunahme ver-

bunden sind. Die geordneten Oxonitride besitzen also auch im Vergleich zu den bei Normaltemperatur stabilen Oxiden ein geringeres Volumen. Dadurch bieten sie zunächst auch eine bei hohen Drücken zu favorisierende Struktur. Dieser Volumenvorteil wird durch die größere Kompressibilität der Oxide teilweise wieder verloren. Je nach Stickstoffgehalt bietet ab einem bestimmten Druck das entsprechende Gemisch aus thermodynamisch stabilen Oxiden und Nitriden einen größeren Volumenvorteil und es kommt zur Zersetzung des jeweiligen Oxonitrids. Eine zentrale Rolle spielt dabei auch die Löslichkeit von überschüssigem Sauerstoff in den Mononitriden mit NaCl-Struktur. Eine Reaktion von $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ und $c\text{-Hf}_3\text{N}_4$ zu $\text{ZrN}(\text{O})$ bzw. $\text{HfN}(\text{O})$ und N_2 erfolgt dadurch bei niedrigerer Temperatur als prognostiziert. Die gute Charakterisierung der Zirkoniumoxide hinsichtlich thermischer Expansion und Kompression ermöglichte durch vergleichende thermodynamische Rechnungen die Erstellung eines detaillierten Entwurfs für ein Reaktionsphasendiagramm von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$. Der Mangel an entsprechenden Daten bei den Hafniumoxiden verhinderte analoge Berechnungen im System Hf-O-N . An dicht gesinterten MAP-Proben konnten einige mechanische Eigenschaften von $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ und $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ bestimmt werden. An Pulvern wurden sowohl die Kompressionsmoduli als auch die Bandlücken der Oxonitride ermittelt. Die Eigenschaften der β' -Oxonitride sind in Tab. 7.1 vergleichend aufgeführt.

Mittels UV/Vis/NIR-Spektroskopie konnte für $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ und $\text{Hf}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ die direkte, optische Bandlücke zu 3,25 bzw. 3,7 eV bestimmt werden. Damit wären die als Einkristalle optisch transparenten Verbindungen potentielle Kandidaten für Anwendungen im UV-Bereich. Allein die aufwändige Synthese spricht gegen einen großtechnischen Einsatz.

Bezüglich der stickstoffreichen γ -Oxonitride konnte durch die MAP-Experimente mit Zr_2ON_2 auf eine unter Druck erhöhte Sauerstofflöslichkeit geschlossen werden. Für Hf_2ON_2 konnte eine Stabilität bis 18 GPa und ca. 1270 K belegt werden. Die durch Hochdruck synthetisierte Verbindung $\text{Zr}_2\text{O}_{1+x}\text{N}_{2-y}$ stellt mit einer Bandlücke von ca. 0,43 eV bei Zimmertemperatur einen Halbleiter dar.

Die Synthese neuer Werkstoffe mit überlegenen Eigenschaften bei hohen Drücken ist noch eine sehr junge Wissenschaft. Durch erfolgreiche Herstellung binärer Hochdruckverbindungen, meist Oxiden oder Nitriden, inspiriert, wird eine gezielte Einstellung von Eigenschaften durch Dotierelemente diskutiert. Materie strebt unter Druck, unabhängig von der Zusammensetzung, ein möglichst geringes molares Volumen an. Die Zugabe von Dotierelementen erhöht die Anzahl der strukturellen Freiheitsgrade zur Realisierung dieses geringsten Volumens. Statt einer gewünsch-

Tabelle 7.1: Tabellarische Aufstellung der in dieser Arbeit ermittelten mechanischen und elektronischen Eigenschaften der β' -Oxonitride von Zr und Hf.

		Zr ₇ O ₁₁ N ₂	Hf ₇ O ₁₁ N ₂
Kompressionsmodul	K ₀ [GPa]	268	269,4
” (<i>EoS bis 10 GPa</i>)	K ₀ [GPa]	253,7	-
dkdp	K' ₀ [-]	11,8	14,9
” (<i>EoS bis 10 GPa</i>)	K' ₀ [-]	14,1	-
Vickershärte	H _V [GPa]	12,67 ± 0,6	10,29 ± 0,05
Knoop Härte	H _K [GPa]	10,46 ± 0,47	8,56 ± 0,42
Elastizitätsmodul	E [GPa]	146 ± 25	171 ± 32
Schubmodul	G [GPa]	51,8 ± 9,45	61,3 ± 12,5
” (<i>EoS bis 10 GPa</i>)	G [GPa]	52 ± 9, 51	-
Querkontraktionszahl	ν [-]	0,41 ± 0,02	0,39 ± 0,02
” (<i>EoS bis 10 GPa</i>)	ν [-]	0,40 ± 0,02	-
Koeffizient(en) der	α, a ₀ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	17,94 ± 2,06	10,389 ± 2,296
thermischen Expansion	a ₁ [10 ⁻⁹ K ⁻²]	6,35 ± 1,44	7,34 ± 1,89
Bandlücke (direkt)	E _G [eV]	3,25 ± 0,1	3,7

ten neuen Hochdruckverbindung mit überragenden Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten besteht so die Möglichkeit einer unerwünschten Zersetzung.

Als positiver Nebeneffekt der Zersetzung multinärer Verbindungen ist die mögliche Synthese eines Kompositmaterials aus verschiedenen Hochdruckmodifikationen zu nennen. Wie gezeigt wurde, kann bei genauer Kenntnis über das HP-HT-Verhalten sowie Kompression und thermische Expansion aller Verbindungen in binären Systemen das Verhalten ternärer Systeme besser verstanden werden. Auf diese Weise ist in einem gewissen Rahmen eine zielführende Planung von Hochdruckexperimenten möglich, sowie die Abschätzung potentiell kritischer Experimentalparameter.

Aufgrund der Resultate der Ammonolyse von ZrOCl₂, die sowohl von *Sharma et al.* [57] publiziert als auch in dieser Arbeit (s. Kap. 4.2.2) vorgelegt wurden, ist davon auszugehen, dass auch tetragonales HfO₂ durch den Teilchengrößeneffekt zu stabilisieren ist. Wichtige, fehlende Kenngrößen für die mathematische Diskussion des HP-HT-Verhaltens von Hf₇O₁₁N₂ wären dann durch entsprechende Untersuchungen zugänglich.

8 Anhang A: Strukturen

In diesem Anhang werden die im Text erwähnten, aber nicht explizit dargestellten Strukturen bzw. Strukturtypen gezeigt.

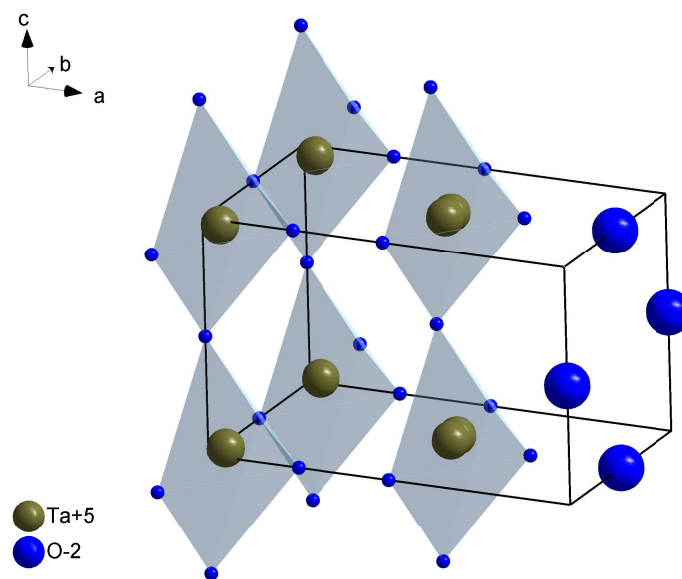


Abbildung 8.1: Ta_2O_5 in Tantit-Struktur. Eine vermeintliche Überlappung von Ta-Atomen tritt nicht auf. Vielmehr sind die möglichen Positionen - statistisch verteilt - nur zu 25 % besetzt.

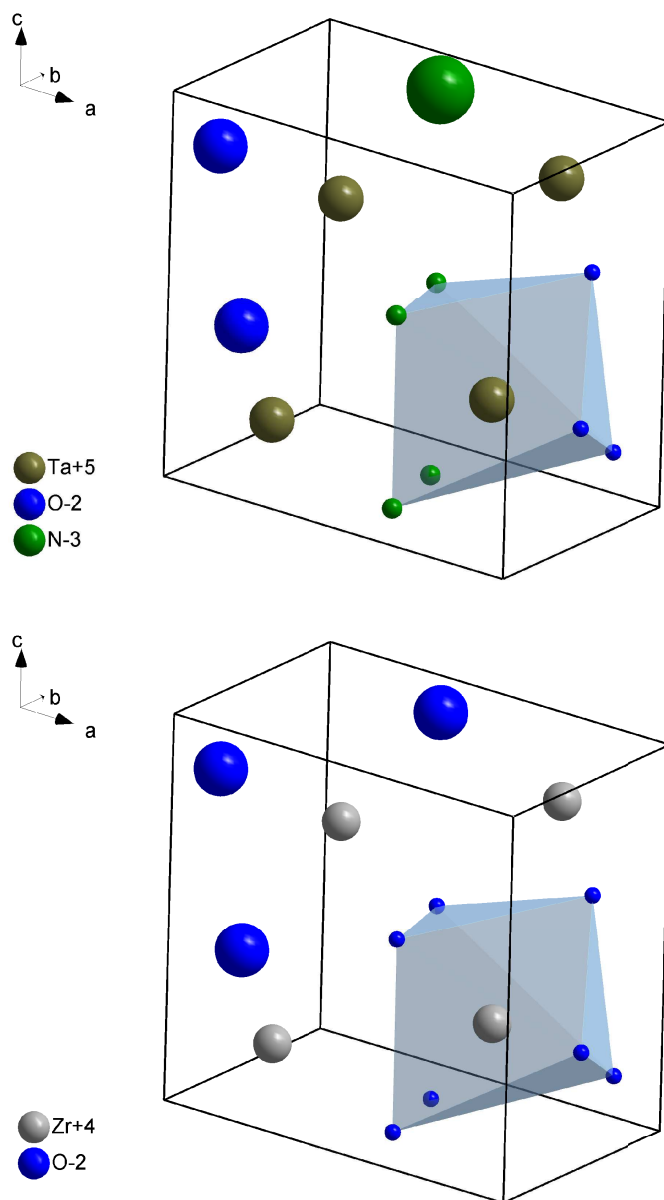


Abbildung 8.2: ZrO_2 in Baddeleyit-Struktur und TaON. Im ternären Oxonitrid ist deutlich die Anionenordnung zu erkennen.

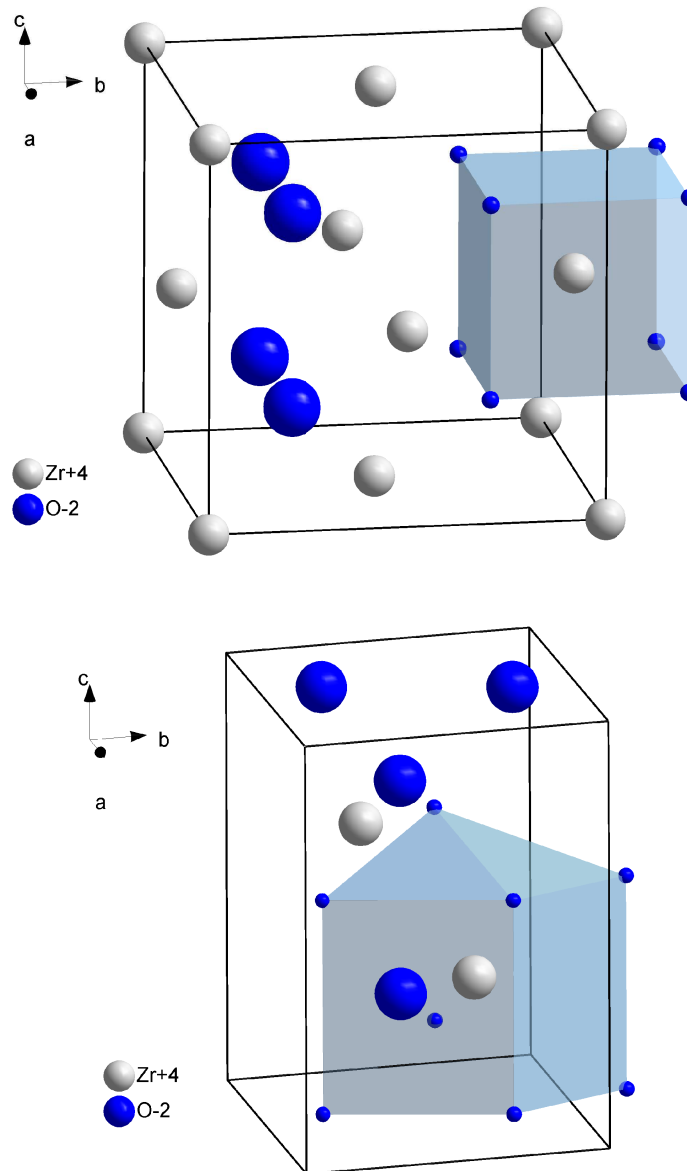


Abbildung 8.3: ZrO₂ in Fluorit-(CaF₂)-Struktur (oben) und der tetragonal verzerrten Modifikation (unten).

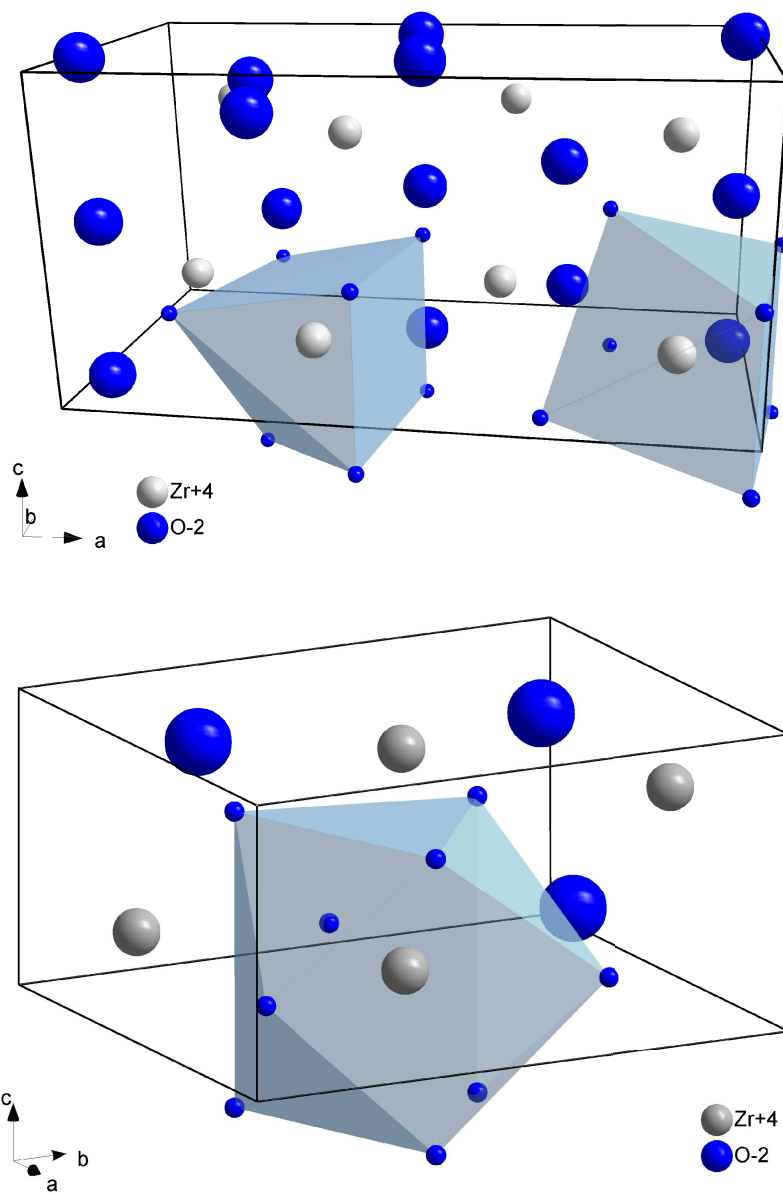


Abbildung 8.4: Die orthorhombischen Hochdruckmodifikationen von ZrO_2 . Die Koordinationszahl steigt von 7 in der oI-Modifikation (oben) auf 9 in der Cotunnit-(PbCl_2)-Struktur.

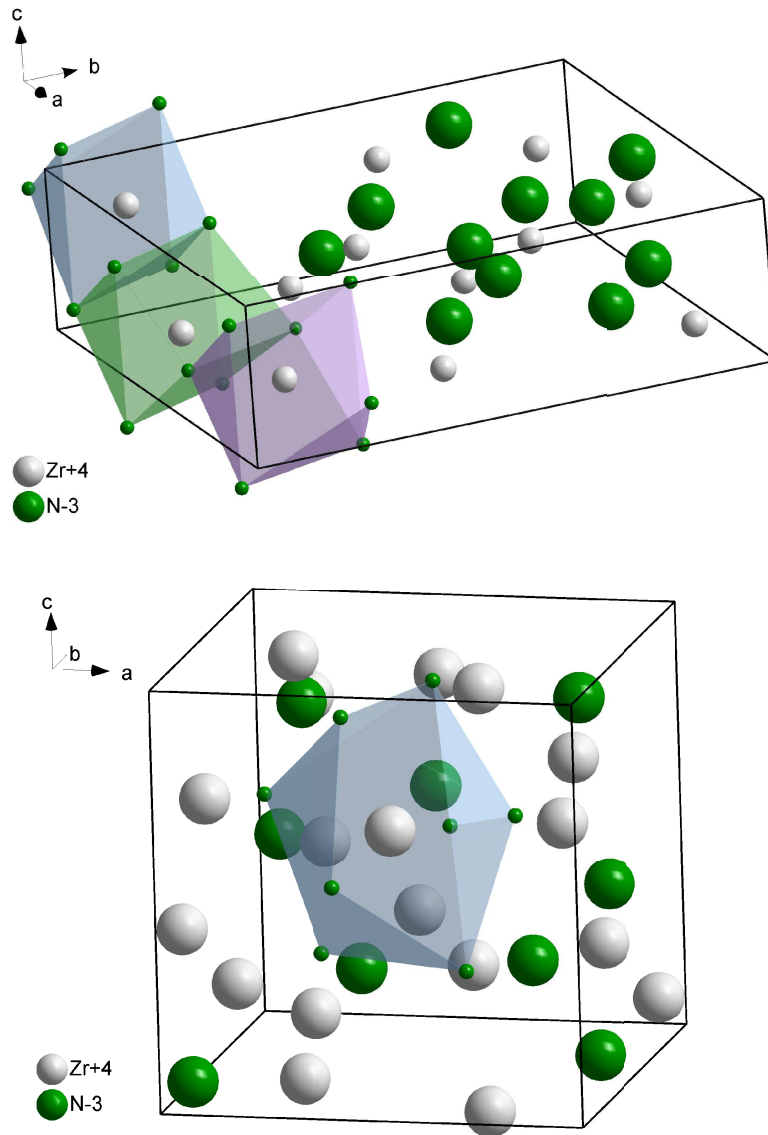


Abbildung 8.5: Zr_3N_4 in Eu_3O_4 -Struktur (oben) und in der Hochdruckmodifikation mit Th_3P_4 -Struktur (unten).

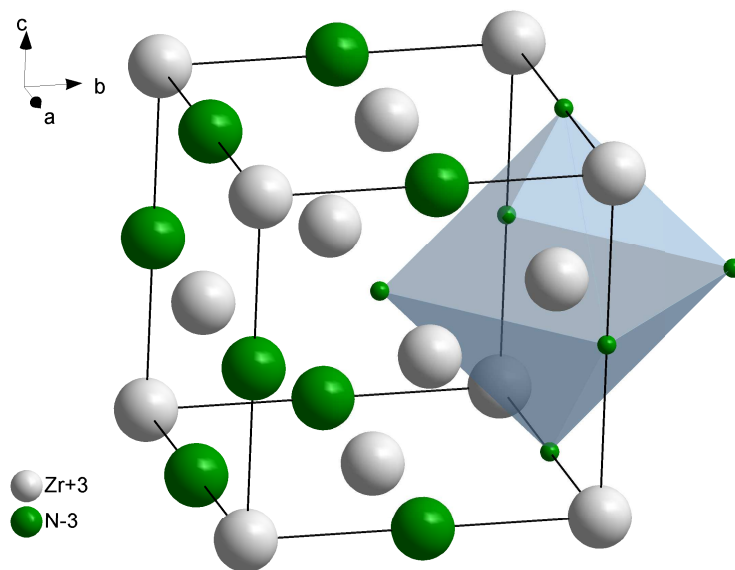


Abbildung 8.6: ZrN bzw. ZrN(O) in NaCl-Struktur. Die atomaren Lagen sind, mit statistischer Verteilung, teilweise nur zu 80 % besetzt.

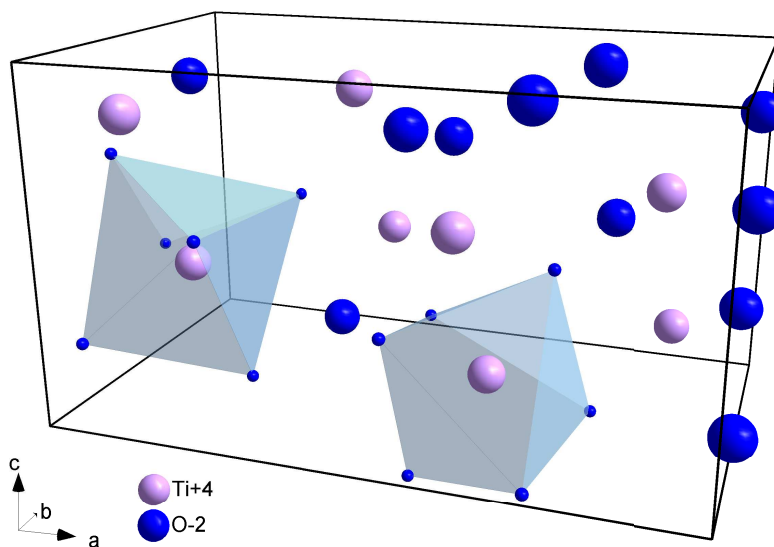


Abbildung 8.7: In der Brookit-Struktur (TiO_2 , RG P b c a) ist deutlich die oktaedrische Koordination des Metallatoms zu erkennen.

9 Anhang B: Zusätzliche Abbildungen

In diesem Anhang sind zusätzliche Abbildungen dargestellt, die im Rahmen dieser Arbeit erstellt wurden. Die Kernaussagen des Inhalts wurden bereits im Text erwähnt und sie bergen ansonsten keine bzw. kaum neue Informationen.

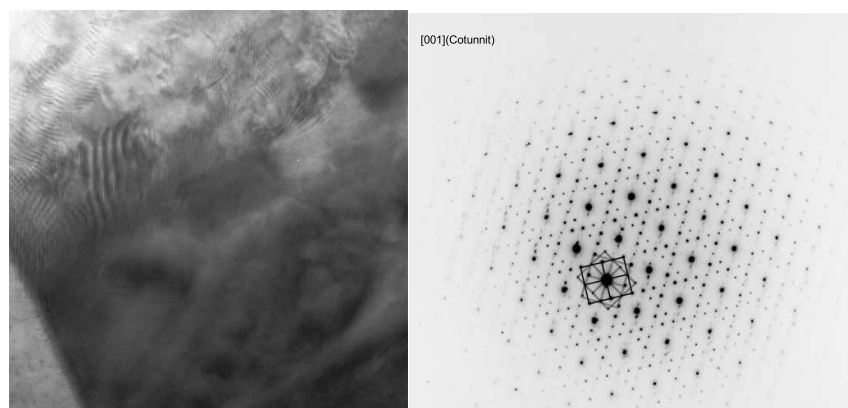


Abbildung 9.1: TEM-Aufnahmen des gebildeten ZrO_2 in Cotunnit-Struktur. Die Kontrastmodulation in der hochauflösenden Abbildung stammt von der Überlagerung unterschiedlich orientierter Nanokristallite (s. Beugungsbild).

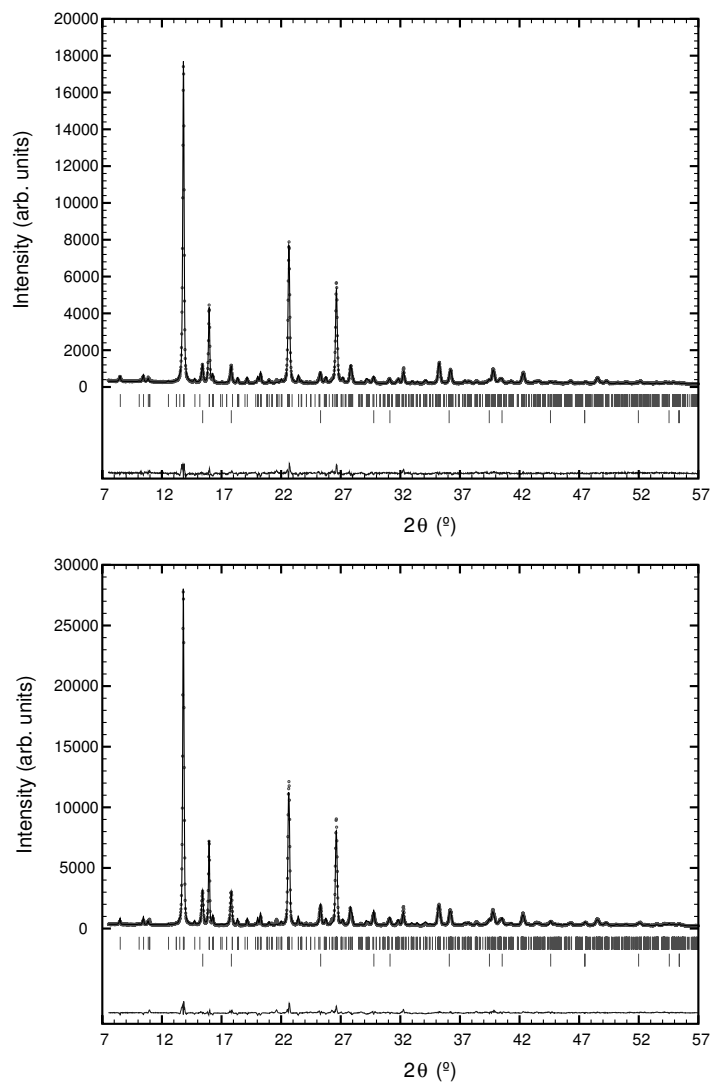


Abbildung 9.2: Aus dynamischen Schockwellenexperimenten bei 36,5 GPa (oben) und 45,1 GPa (unten) wurde jeweils nur $\text{Zr}_7\text{O}_{11}\text{N}_2$ (obere Reflexmarkierungen) und residuales ZrN (untere Reflexmarkierungen) erhalten.

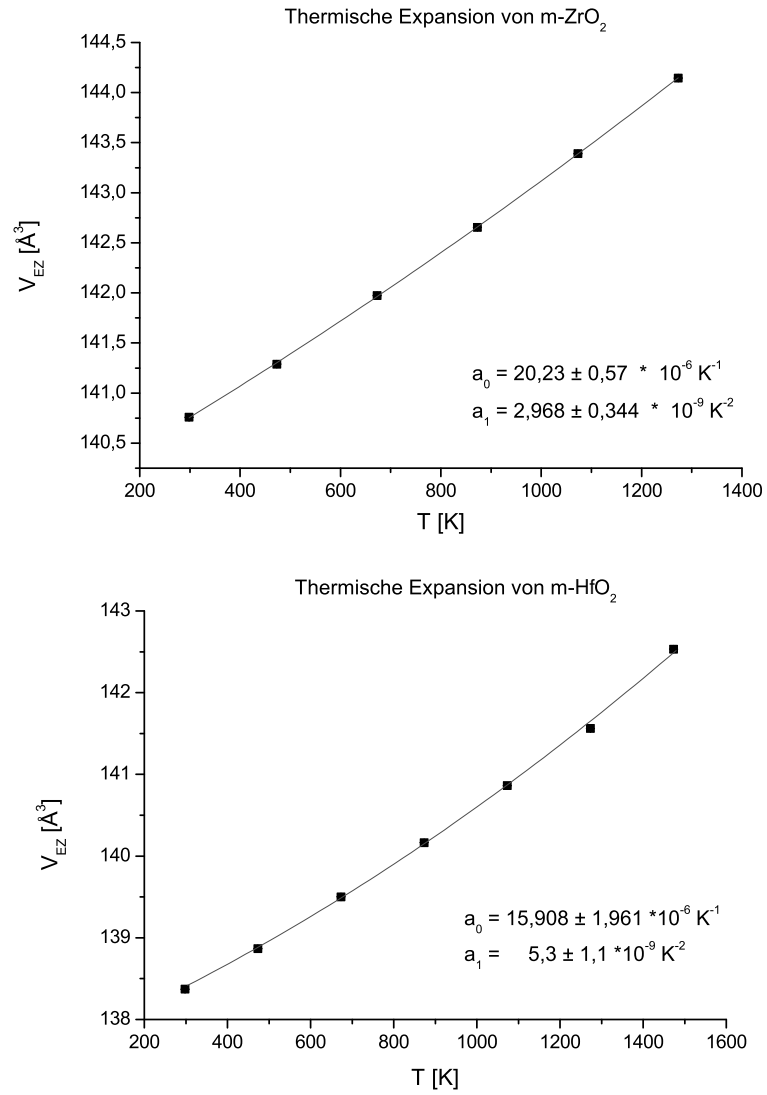


Abbildung 9.3: Bestimmung der Koeffizienten der thermischen Expansion für ZrO₂ und HfO₂ aus *in-situ* Röntgenpulverdiffraktogrammen.

Literaturverzeichnis

- [1] Zerr A., Miehe G., Serghiou G., Schwarz M., Kroke E., Riedel R., Fuess H., Kroll P., Boehler R. *Synthesis of cubic silicon nitride. Nature*, **400** (1999) 340–342.
- [2] Schwarz M., Miehe G., Zerr A., Kroke E., Poe B. T., Fuess H., Riedel R. *Spinel-Si₃N₄: Multi-anvil press synthesis and structural refinement. Advanced Materials*, **12** (2000) 883–887.
- [3] Sekine T., He H. L., Kobayashi T., Zhang M., Xu F. F. *Shock-induced transformation of beta-Si₃N₄ to a high-pressure cubic-spinel phase. Applied Physics Letters*, **76** (2000) 3706–3708.
- [4] Sekine T., He H. L., Kobayashi K. *Japanische Patentanmeldung JP 2001199714A2* (2001).
- [5] Serghiou G., Miehe G., Tschauer O., Zerr A., Boehler R. *Synthesis of a cubic Ge₃N₄ phase at high pressures and temperatures. Journal of Chemical Physics*, **111** (1999) 4659–4662.
- [6] Ching W. Y., Mo S. D., Tanaka I., Yoshiya M. *Prediction of spinel structure and properties of single and double nitrides. Phys. Rev. B*, **63** (2001) 064102-1–064202-4 .
- [7] Schwarz M., Miehe G., Zerr A., Kroke E., Heck M., Thybusch B., Poe B. T., Chen I.-W., Riedel R. *Spinel-SiAlONs. Angew. Chemie*, **114** (2002) 804–808.
- [8] Zerr A., Miehe G., Riedel R. *Synthesis of cubic zirconium and hafnium nitride having Thorium Phosphide structure. Nat. Mater.*, **2** (2003) 185–.
- [9] Lide D. R. (Editor). *Chemical Rubber Company handbook of chemistry and physics*. 79 ed. CRC Press, 1998.

- [10] Johnson W. C., Parsons J. B., Crew M. C. *Nitrogen compounds of gallium III. gallic nitride. J. Chem. Phys.*, **36** (1932) 2651.
- [11] Clarke S. J., Guinot B. J., Michie C. W., Calmont M. J. C., Rosseinsky M. J. *Oxynitride Perovskites: synthesis and structures of LaZrO_2N , NdTiO_2N and LaTiO_2N and comparison with Oxide Perovskites. Chem. Mater.*, **14** (2002) 288–294.
- [12] Gilles J. C. *Preparation par Reaction a L’Etat Solide et Structures des Oxynitrides de Zirconium. Bulletin De La Societe Chimique De France* (1962) 2118–2122.
- [13] Collongues R., Gilles J. C., Lejus A. M., Perez y Jorba M., Michel D. *Recherches sur les Oxynitrides Metalliques. Mater. Res. Bull.*, **2** (1967) 837–848.
- [14] van Tendeloo G., Thomas G. *Electron-Microscopy Investigation of the ZrO_2 – ZrN System. 1. Formation of an Incommensurate Superstructure Zr-O-N . Acta Metallurgica*, **31** (1983) 1611–1618.
- [15] van Tendeloo G., Anders L., Thomas G. *Electron-Microscopy Investigation of the ZrO_2 – ZrN System. 2. Tetragonal and Monoclinic ZrO_2 Precipitation. Acta Metallurgica*, **31** (1983) 1619–1625.
- [16] Lerch J., Boysen H., Radaelli P. G. *High-Temperature Neutron Scattering investigation of the β' phase in the Mg-Zr-O-N system. J. Phys. Chem. Solids*, **58** (1997) 1557–1568.
- [17] Clarke S. J., Michie C. W., Rosseinsky M. J. *Structure of Zr_2ON_2 by neutron powder diffraction: the absence of nitride-oxide ordering. J. Solid State Chem.*, **146** (1999) 399–405.
- [18] Lerch M. *Phase relationships in the ZrO_2 – Zr_3N_4 system. J. Mater. Sci. Lett.*, **17** (1998) 441–443.
- [19] Füglein E., Hock R., Lerch M. *Über Kristallstruktur und Hochtemperaturverhalten von Zr_2ON_2 . Z. anorg. allg. Chem.*, **623** (1997) 304–308.
- [20] Bredow T., Lerch M. *Anion distribution in Zr_2ON_2 . Z. anorg. allg. Chem.*, **630** (2004) 2262–2266.

-
- [21] Lefevre J., Collongues R., Perez y Jorba M. *Sur L'existence D'une Transition Continue De La Structure Quadratique a La Structure Cubique Dans Les Systemes Zircon-Oxyde De Terre Rare. Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L'Academie Des Sciences*, **249** (1959) 2329–2331.
- [22] Baenziger N., Schuldt H. S., Eyring L., Eick H. A. *Terbium Oxides 3: X-Ray Diffraction Studies of Several Stable Phases. J. Am. Chem. Soc.*, **83** (1961) 2219–&.
- [23] Cheng Y.-B., Thompson D. P. *Role of anion vacancies in nitrogen-stabilized Zirconia. J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 683–688.
- [24] Lerch M. *Neue Anionendefizit-Materialien auf der Basis von ZrO_2 : Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von ternären und quaternären Nitridoxiden des Zirconiums. Habilitationsschrift, Universität Würzburg.*
- [25] Tham A. T., Rodel C., Lerch M., Wang D., Su D. S., Klein-Hoffmann A., Schlogl R. *Electron microscopy investigations on structures of ZrO_2 -rich phases in the quasibinary system $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$. Crystal Research and Technology*, **39** (2004) 421–428.
- [26] Lerch M., Krumeich F., Hock R. *Diffusion controlled formation of beta type phases in the system $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$. Solid State Ionics*, **95** (1997) 87–93.
- [27] Lerch M., Rahauser O. *Subsolidus phase relationships in the ZrO_2 -rich part of the $\text{ZrO}_2\text{--Zr}_3\text{N}_4$ system. Journal of Materials Science*, **32** (1997) 1357–1363.
- [28] *Vacancy Ordering in the ZrO_2 Rich Part of the Systems Ca--Zr--O--N , Mg--Zr--O--N , and Y--Zr--O--N . J. Solid State Chem.*, **125** (1996) 153–158.
- [29] Lerch M., Lerch J., Hock R., Wrba J. *Synthesis and characterization of oxynitrides in the ZrO_2 -rich part of the systems Ca--Zr--O--N and Mg--Zr--O--N . J. Solid State Chem.*, **128** (1997) 282–288.
- [30] Ikeda S., Yagi T., Ishizawa N., Mizutani N., Kato M. *A New Face-Centered Cubic Phase in the $\text{ZrO}_2\text{--ZrN}$ System. J. Solid State Chem.*, **73** (1988) 52–56.
- [31] Michie C. W., Claridge J. B., Clarke S. J., Rosseinsky M. J. *$\text{Zr}_4\text{O}_5\text{N}_2$ – intergrowth of fluorite and bixbyite anion layers formed by coupled site-selective anion and vacancy ordering. Chem. Mater.*, **15** (2003) 1547–1553.

- [32] Pialoux A. *Etude de la nitruration carbothermique du dioxyde de hafnium par diffraction X a haute temperature. J. Nucl. Mater.*, **200** (1993) 1–10.
- [33] Solozhenko V. L. Properties of Group III Nitrides (editor Edgar J. H), EMIS Data-reviews Series, Institution of Engineering and Technology, 1994, 43–70.
- [34] Bloss F. D. Crystallography and Crystal Chemistry. Mineralogical Society of America, Washington DC, 1994.
- [35] Prewitt C. T., Downs J. W. *High-Pressure Crystal Chemistry*. Ultrahigh-Pressure Mineralogy: Physics and Chemistry of the Earth's Deep interior (editor Hemley R. J.), vol. 37 of *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America and The Geochemical Society, 1999.
- [36] Hill F. C., Gibbs G. V., Boisen M. B. *Bond Stretching Force-Constants and Compressibilities of Nitride, Oxide, and Sulfide Coordination Polyhedra in Molecules and Crystals. Structural Chemistry*, **5** (1994) 349–355.
- [37] Murnaghan F. D. *Finite deformations of an elastic solid. Am. J. Math.*, **49** (1937) 235–260.
- [38] Birch F. *Finite elastic strain of cubic crystals. Phys Rev*, **71** (1947) 809–824.
- [39] Anderson O. L. Equations of state of solids for geophysics and ceramic science. Oxford University Press, Oxford, 1995.
- [40] Poirier J.-P., Tarantola A. *A logarithmic equation of state. Phys. Earth Planet Inter*, **109** (1998) 1–8.
- [41] Vinet P., Ferrante J., Smith D. K., Rose J. H. *A universal equation of state for solids. J Phys C: Solid State*, **19** (1986) L467–L473.
- [42] Vinet P., Ferrante J., Rose J. H., Smith J. R. *Compressibility of solids. J Geophys Res*, **92** (1987) 9319–9325.
- [43] Jeanloz R. *Universal equation of state. Phys. Rev. B*, **38** (1988) 805–807.
- [44] Schlosser H., Ferrante J. *Universality relationships in condensed matter: Bulk modulus and sound velocity. Phys. Rev. B*, **37** (1988) 4351–4357.

- [45] Hazen R. M., Prewitt C. T. *Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals. Am. Mineral.*, **62** (1977) 554–558.
- [46] Hazen R. M., Finger L. W. *Bulk modulus-volume relationship for cation-anion polyhedra. J. Geophys. Res.*, **84** (1979) 6723–6728.
- [47] Hazen R. M., Finger L. W. *Comparative Crystal Chemistry: Temperature, Pressure, Composition and the Variation of Crystal Structure*. John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [48] Anderson O. L., Isaak D. G., Oda H. *Thermoelastic parameters for 6 minerals at high temperature. J. Geophys. Res.*, **96** (1991) 18037–18046.
- [49] Anderson O. L. *A universal thermal equation of state. J. Geodyn.*, **1** (1984) 185–214.
- [50] Jackson I., Rigden S. M. *Analysis of P-V-T-Data: Constraint on the thermoelastic properties of high-pressure minerals. Phys. Earth Planet Inter.*, **96** (1996) 85–112.
- [51] Jayaraman J. *Diamond anvil cell and high-pressure investigations. Rev. Mod. Phys.*, **55** (1) (1983) 65–101
- [52] Mao H. K., Xu J., Bell P. M. *Calibration of the ruby pressure gauge to 800 kbar under quasi-hydrostatic conditions. J. Geophys. Res.*, **91** (1986) 4673–4676.
- [53] Walker D., Carpenter M. A., Hitch C. M. *Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments. American Mineralogist*, **75** (1990) 1020–1028.
- [54] Walker D. *Lubrication, gasketing, and precision in multianvil experiments. American Mineralogist*, **76** (1991) 1092–1100.
- [55] Schwarz M. R. *High Pressure Synthesis of Novel Hard Materials: Spinel Si_3N_4 and Derivates*. Ph.D. thesis, Technische Universität Darmstadt (2003).
- [56] Sekine T. *Shock wave chemical synthesis. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, **34** (1997) 823–833.
- [57] Sharma R., Naedele D., Schweda E. *In situ studies of nitridation of zirconia (ZrO_2). Chemistry of Materials*, **13** (2001) 4014–4018.

- [58] Gmelin. Zr. Handbook of Inorganic Chemistry.
- [59] Lerch M. *personal communication*.
- [60] Dewhurst J. K., Lowther J. E. *Relative stability, structure, and elastic properties of several phases of pure zirconia*. *Phys. Rev. B*, **57** (1998) 741–747.
- [61] Lowther J. E., Dewhurst J. K. *Relative stability of ZrO_2 and HfO_2 structural phases*. *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 14485–14488.
- [62] Desgreniers S., Lagarec K. *High-density ZrO_2 and HfO_2 : crystalline structures and equations of state*. *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 8467–8472.
- [63] Bouvier P., Djurado E., Lucazeau G. *High-pressure structural evolution of undoped tetragonal nanocrystalline Zirconia*. *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 8731–8737.
- [64] Haines J., Léger J. M., Atouf A. *Crystal Structure and Equation of State of Cotunnite-Type Zirconia*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 445–448.
- [65] Ohtaka O., Andraut D., Bouvier P., Schultz E., Mezouar M. *Phase relations and equation of state of ZrO_2 to 100 GPa*. *J. Appl. Cryst.*, **38** (2005) 727–733.
- [66] Chen X.-J., Struzhkin V. V., Wu Z., Somayazulu M., Qian J., Kung S., Christensen A. N., Zhao Y., Cohen R. E., Mao H. K., Hemley R. J. *Hard superconducting nitrides*. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **102** (2005) 3198–3201.
- [67] Dzivenko D. A., Zerr A., Schweitzer E., Göken M., Boehler R., Riedel R. *Elastic moduli and hardness of $c - Zr_{2.86}(N_{0.88}O_{0.12})_4$ having Th_3P_4 -type structure*. *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 191910.
- [68] Knapp M., Joco V., Baetz C., Brecht H. H., Berghaeuser A., Ehrenberg H., Von Seggern H., Fuess H. *Position-sensitive detector system OBI for High Resolution X-Ray powder diffraction using on-site readable image plates*. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a-Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, **521** (2004) 565–570.
- [69] Smith D. K., Cline C. F. *Verification of the existence of cubic Zirconia at high temperature*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **45** (1962) 249–250.

-
- [70] Teufer G. *The crystal structure of tetragonal ZrO_2* . *Acta. Cryst.*, **15** (1962) 1187.
- [71] Boysen H., Frey F., Vogt T. *Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia*. *Acta Cryst. B*, **47** (1991) 881–886.
- [72] McCullough J. D., Trueblood K. N. *The Crystal Structure of Baddeleyite (Monoclinic ZrO_2)*. *Acta. Cryst.*, **12** (1959) 507–511.
- [73] Gupta T. K., Lange F. F., Bechthold J. H. *Effect of stress-induced phase-transformation on properties of polycrystalline Zirconia containing metastable tetragonal phase*. *J. Mater. Sci.*, **13** (1978) 1464–1470.
- [74] Block S., Dajornada J. A. H., Piermarini G. J. *Pressure-temperature phase-diagram of Zirconia*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68** (1985) 497–499.
- [75] Kudoh Y., Takeda H., Arashi H. *In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO_2 using a diamond anvil and single crystal X-ray diffraction method*. *Phys. Chem. Miner.*, **13** (1986) 233–237.
- [76] Heuer A. H., Lanteri V., Farmer S. C., Chaim R., Lee R.-R., Kibbel B. W., Dickerson R. M. *On the orthorhombic phase in ZrO_2 -based alloys*. *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 124–132.
- [77] Kisi E. H., Howard C. J., Hill F. C. *Crystal structure of orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** (1989) 1757–1760.
- [78] Howard C. J., Kisi E. H., Ohtaka O. *Crystal-structures of 2 orthorhombic Zirconias*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991) 2321–2323.
- [79] Kawasaki S., Yamanaka T., Kume S., Ashida T. *Crystallite Size Effect on the Pressure-Induced Phase-Transformation of ZrO_2* . *Solid State Comm.*, **76** (1990) 527–530.
- [80] Liu L. G. *New High-Pressure Phases of ZrO_2 and HfO_2* . *J. Phys. Chem. Solids*, **41** (1980) 331–334.
- [81] Haines J., Léger J. M. *Characterization of the Cotunnite-Type Phases of Zirconia and Hafnia by Neutron Diffraction and Raman Spectroscopy*. *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 1910–1914.

- [82] Arashi H., Yagi T., Akimoto S., Kudoh Y. *New high-pressure phase of ZrO_2 above 35 GPa.* *Phys. Rev. B.*, **41** (1990) 4309–4314.
- [83] Léger J. M., Tomaszewski P. E. *Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure.* *Phys. Rev. B*, **47** (1993) 14075–14083.
- [84] Ohtaka O., Yamanaka T. *New high-pressure and -temperature phase of ZrO_2 above 1000 °C at 20 GPa.* *Phys. Rev. B*, **49** (1994) 9295–9298.
- [85] Becker K., Ebert F. *The crystal structure of a binary carbide and nitride.* *Zeitschrift für Physik*, **31** (1925) 268–272.
- [86] Rudy E., Benesovsky F. *Untersuchungen in den Systemen Hafnium-Bor-Stickstoff und Zirkonium-Bor-Stickstoff.* *Monatsh. Chem.*, **92** (1961) 415–.
- [87] Juza R., Gabel A., Rabenau H., Klose W. *Über ein blaues Zirkonnitrid.* *Z. anorg. allg. Chem.*, **327** (1964) 207–214.
- [88] Christensen A. N., Fregerslev S. *Preparation, composition and solid-state investigations of TiN , ZrN , NbN , and compounds from pseudobinary systems NbN-NbC , NbN-TiC and NbN-TiN .* *Acta Chem. Scand. A*, **31** (1977) 861–868.
- [89] Juza R., Rabenau A., Nitschke I. *Über ein braunes Zirkonnitrid Zr_3N_4 .* *Z. anorg. allg. Chem.*, **332** (1964) 1–4.
- [90] Lerch M., Füglein E., Wrba J. *Synthesis, crystal structure, and high temperature behavior of Zr_3N_4 .* *Z. anorg. allg. Chem.*, **622** (1996) 367–372.
- [91] Li J., Dzivenko D. A., Zerr A., Fasel C., Zhou Y., Riedel R. *Synthesis of nanocrystalline Zr_3N_4 and Hf_3N_4 powders from metal dialkylamides.* *Z. anorg. allg. Chem.*, **631** (2005) 1449–1455.
- [92] Baur W. H., Lerch M. *On deciding between space groups $Pn\bar{3}m$ and $Pn\bar{3}2_1$ for the crystal structure of Zr_3N_4 .* *Z. anorg. allg. Chem.*, **622** (1996) 1729–1730.
- [93] Dzivenko D. A., Zerr A., Bulatov V. K., Miehe G., Li J., Thybusch B., Broetz J., Fuess H., Brey G., Riedel R. *High-Pressure Multianvil Synthesis and Structure Refinement of Oxygen-Bearing Cubic Zirconium(IV) Nitride.* *Adv. Mater.*, **19** (2007) 1869–1873.

- [94] Kroll P. *Assessment of the Hf-N, Zr-N and Ti-N phase diagrams at high pressures and temperatures: balancing between MN and M_3N_4 ($M = \text{Hf, Zr, Ti}$). *J. Phys.: Condens. Matter*, **16** (2004) S1235–S1244.*
- [95] Martin U., Boysen H., Frey F. *Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K. *Acta Cryst. B*, **49** (1993) 403–419.*
- [96] Ohtaka O., Fukui H., Kunisada T., Fujisawa T. *Phase relations and equations of state of ZrO_2 under high temperature and high pressure. *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 1741081–1741088.*
- [97] Baker T. W. *The coefficient of thermal expansion of zirconium nitride. *Acta Cryst.*, **11** (1958) 300.*
- [98] Dzivenko D. A. *personal communication.*
- [99] Wendel J., Lerch M., Laqua W. *Novel zirconia-based superionic conductors: The electrical conductivity of Y-Zr-O-N materials. *J. Solid State Chem.*, **142** (1999) 163–167.*
- [100] Dubertret A., Lehr P. *Description d’une surstructure Zr_3O . *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l’Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques*, **267** (1968) 820–822.*
- [101] Yamaguchi S. *Ordered arrangement of oxygen in the interstitial solid solution of zirconium-oxygen system. *J. Phys. Soc. Jap.*, **24** (1968) 855–868.*
- [102] Sekine T. *personal communication.*
- [103] Bull S. J. *An explanation of the indentation size effect in ceramics. *Phil. Mag. Lett.*, **59** (1989) 281–288.*
- [104] Marshall D. B., Noma T., Evans A. G. *A Simple Method for Determining Elastic-Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements. *J. Am. Ceram. Soc.* (1982) 175–176.*
- [105] Kubelka P., Munk F. *Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeits. f. techn. Physik*, **12** (1931) 593–601.*

- [106] Mattesini M., Ahuja R., Johansson B. *Cubic Hf_3N_4 and Zr_3N_4 : A class of hard materials.* *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 184108–184101.
- [107] Dzivenko D. A., Zerr A., Boehler R., Riedel R. *Equation of state of cubic hafnium(IV) nitride having Th_3P_4 -type structure.* *Solid State Comm.*, **139** (2006) 255–258.
- [108] Ohtaka O., Fukui H., Kunisada T., Fujisawa T. *Phase Relations and Volume Changes of Hafnia under High Pressure and High Temperature.* *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** (2001) 1369–1373.
- [109] Passerini L. *Isoformismo tra ossidi di metalli tetravalenti. I sistemi: CeO_2 - ThO_2 ; CeO_2 - ZrO_2 ; CeO_2 - HfO_2 .* *Gazzetta Chimica Italiana*, **60** (1930) 762–776.
- [110] Ruh R., Corfield P. W. R. *Crystal structure of monoclinic hafnia and comparison with monoclinic zirconia.* *J. Am. Ceram. Soc.*, **53** (1970) 126–129.
- [111] diverse Autoren *Golden Book of Phase Transitions*, vol. 1. 2002.
- [112] Suyama R., Horiuchi H., Kume S. *Structural refinements of ZrO_2 and HfO_2 treated at 600 °C and 6 GPa.* *Gazzetta Chimica Italiana*, **95** (1987) 567–568.
- [113] Tang J., Kai M., Kobayashi Y., Endo S., Shimomura O., Kikegawa T., Ashida T. *A high-pressure high-temperature X-ray study of phase relations and polymorphism of HfO_2 .* *Geophys. Monograph*, **101** (1998) 401–407.
- [114] Ohtaka O., Yamanaka T., Kume S. *Structural Analysis of Orthorhombic Hafnia by Neutron Powder Diffraction.* *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (1995) 233–237.
- [115] Léger J. M., Atouf A., Tomaszewski P. E., Pereira A. S. *Pressure induced phase transitions and volume changes in HfO_2 up to 50 GPa.* *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 93–98.
- [116] Lengauer W., Rafaja D., Zehetner G., Ettmayer P. *The Hafnium-Nitrogen System: Phase Equilibria and Nitrogen Diffusivities obtained from Diffusion Couples.* *Acta mater.*, **44** (1996) 3331–3338.
- [117] Rudy E. *The Crystal Structures of Hf_3N_2 and Hf_4N_3 .* *Metallurgical Transactions*, **1** (1970) 1249–1252.

- [118] Zainulin Yu. G., Alyamovskii S. I., Shveikin G. P., Gel'd P.V. *Coefficients of thermal expansion of cubic (NaCl-type) oxycarbides and oxynitrides of zirconium and hafnium. Teplofiz. Vys. Temp.*, **9** (1971) 496–499.

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, diese Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'T' followed by a cursive 'L' and a horizontal stroke.

Thomas Locherer

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Thomas Locherer
Geburtstag	20.07.1975 (Laupheim)
Familienstand	ledig

Schulausbildung

1982-1986	Grundschule Laupheim
1986-1988	Carl-Lemmle-Gymnasium, Laupheim
1988-1995	Gymnasium Dreieichschule Langen

Studium

1996-2002	Studium der Materialwissenschaft an der TU Darmstadt
2002-2003	Diplomarbeit am Fachbereich Materialwissenschaft, Fachgebiet Disperse Feststoffe bei Prof. Dr. rer. Nat. Dr. h. c. Ralf Riedel
2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Disperse Feststoffe

Berufserfahrung

2003-2008	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachbereich Materialwissenschaft der TU Darmstadt, im Fachgebiet Strukturforschung bei Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. Hartmut Fueß, mit der Möglichkeit zur Promotion.
Seit 03/2008	Leiter des Hochdrucksyntheselabors am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
18.08.08	Promotionsprüfung im Fachbereich Materialwissenschaft der TU Darmstadt

